



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학박사 학위논문

고압 이산화탄소를 이용한 산화 세륨 나노입자의 후처리 방법 연구

A new post-treatment method of cerium oxide
nanoparticles using compressed carbon dioxide

2020 년 2 월

서울대학교 대학원

화학생물공학부

손 원 수

고압 이산화탄소를 이용한 산화 세륨 나노입자의 후처리 방법 연구

지도 교수 이 윤 우

이 논문을 공학박사 학위논문으로 제출함
2020 년 2 월

서울대학교 대학원
화학생명공학부
손 원 수

손원수의 공학박사 학위论문을 인준함
2020 년 2 월

위 원 장 _____ (인)

부위원장 _____ (인)

위 원 _____ (인)

위 원 _____ (인)

위 원 _____ (인)

초 록

고압 이산화탄소를 이용한 산화 세륨 나노입자의 후처리 방법 연구

서울대학교 대학원

공과대학 화학생물공학부

손 원 수

현대 사회에서 나노입자의 중요성은 이루 말할 수가 없다. 나노 크기에서 나타나는 기능성 때문에 고부가가치 소재나 촉매를 논할 때 나노입자는 빠지지않고 등장한다. 많은 무기 나노입자 중, 산화 세륨 나노입자는 지구상에 흔하게 존재하면서도 그 크기 및 형태에 따라 촉매 활성이 크게 달라지는 입자이다. 많은 연구자들은 이러한 산화 세륨 나노입자의 기능성을 향상시키기 위해 입자의 합성 단계에서 결정의 발달 방향을 제어하여 입자의 형태를 조절하고자 하거나 표면적을 극대화하기 위해 입자의 크기를 작게 만들고자 노력하였다. 합성된 산화 세륨 나노입자의 물성을 논하고자 분석할 때 매우 중요하게 사용되는 분석 중 하나로 투과 전자 현미경이 있다. 세정과 건조를 포함하는 나노입자의 후처리 공정은 상업적으로 이용될 때뿐만 아니라 전자 현미경 분석에 앞서 샘플을 준비할 때도 반드시 필요하다. 지금까지 연구자들은 산화 세륨과 같은 무기 입자들은 상온에서 매우 안정하여 변하지 않을 것이라는 믿음 하에 용매에 분산되어 있는 나노입자의

후처리 공정에 대해서 중요하지 않은 것으로 생각해왔다. 후처리 공정 중에서 합성한 산화 세륨 나노입자가 절대로 변하지 않을 것이라 가정하고 합성이 된 후, 후처리 공정이 수행된 입자에 대해 논의하면서 오로지 합성 방법만으로 결과에 대한 원인을 한정 지어왔다.

본 연구에서는 이러한 연구 기조에 정면으로 반하여, 합성된 산화 세륨 나노입자가 후처리 공정에 의하여 후천적으로 변화될 수 있음을 보이고자 하였다. 이를 증명하기 위해 기존의 유기 용매와 원심 분리를 이용한 세정 방법 (8000 rpm, 20 min, n-헥산, 5 회)과 유기 용매의 증발 건조(25 °C, 1 bar, 24 h)를 대체할 새로운 후처리 공정 방법으로 액체 이산화탄소를 이용한 연속식 흐름 세정 방법 (15 °C, 150 bar, 45 min)과 이산화탄소의 초임계 건조 (50 °C, 150 bar → 1 bar)를 제시하였다. 초임계 수열 합성을 통해 제조된 산화세륨 나노입자에 대해 각각의 후처리 공정을 수행하고 얻어진 입자에 대해 분석을 진행하였다. 그 결과, 새롭게 제시한 액체 이산화탄소를 이용한 연속식 흐름 세정 후, 이산화탄소의 초임계 건조를 수행하였을 때, 얻어진 입자의 입도 분포도가 더 좁고 작게 (10.22 ± 2.11 nm → 6.17 ± 0.62 nm) 관찰되었다. 회분식 공정인 원심 분리를 이용한 세정에서 작은 입자의 소실이 일어났을 수도 있기에 유기 용매를 이용한 연속식 흐름 세정 또한 설계하여 후처리 공정에 도입해보았다. 하지만 여전히 이산화탄소를 이용한 후처리 공정에서 작고 균일한 입자가 관찰되었다. 이는 후처리 공정 중에서 입자의 성장이 일어났음을 뜻한다.

현상을 설명하기 위해 Ostwald ripening을 이용하였다. 산화 세륨 벌크 입자에 대해서는 용매에 대한 용출 속도가 무시할 만큼 작다. 하지만 Ostwald-Freundlich 식을 이용하여, 수 나노 크기의 산화 세륨에 대해서는 상온에서조차 Ostwald ripening이 일어날 수 있을 만큼 의미 있는 용출 속도를 가지는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 본

연구에서 일어나는 현상을 설명하기 위해서 Ostwald ripening 이론을 도입하는 것은 타당하다는 결론을 내릴 수 있었다.

후처리 공정의 방법론적 차이에 있어서는 세정 공정에서의 차이와 건조 공정에서의 차이를 들 수 있다. 우선, 세정 공정에 대해서는 용해된 단량체가 확산되어야 할 거리를 입자의 침전을 통해 크게 감소시키는 원심 분리를 이용한 세정을 수행하였을 때가 입자가 분산되어 있는 상태에서 세정이 진행되는 연속식 흐름 세정을 수행하였을 때보다 입자의 성장이 많이 되는 것을 확인할 수 있었다. 다음으로 건조 공정에 대해서는 단량체의 이동 매개가 되는 용매가 사라지는데 오랜 시간이 소요되는 증발 건조를 수행하였을 때가 용매가 즉각적으로 사라지는 초임계 건조를 수행하였을 때보다 입자의 성장이 많이 되는 것을 확인할 수 있었다. 후처리 공정에서 사용하는 용매의 차이에도 입자의 성장이 발생할 수 있음을 확인하였다. 유전율 상수가 큰 유체를 후처리 공정 중에 사용할수록 입자의 성장이 더 심하게 진행되는 것을 관찰할 수 있었다.

본 연구에서는 이러한 실험 결과를 통해 합성된 산화 세륨 나노입자의 크기가 Ostwald ripening의 영향을 받을 수 있는 범위에 들어왔을 때, 후처리 공정이 적절하게 수행되지 않는다면 처음 합성된 입자의 크기 및 형태가 관찰 단계에서 왜곡될 수 있음을 확인하였다. 아울러 입자 성장을 최대한 억제하여 결과 왜곡을 최소화 할 수 있는 후처리 공정으로써, 액체 이산화탄소를 이용한 연속식 흐름 세정 및 이산화탄소의 초임계 건조를 추천하였다.

주요어 : 산화 세륨 나노입자, 오스트발트 숙성, 나노입자의 후처리 공정, 액체 이산화탄소를 이용한 세정, 이산화탄소의 초임계 건조

학 번 : 2013-30985

목 차

1. 서론.....	1
2. 이론적 배경	4
2. 1. 초임계 유체	4
2. 1. 1. 물	9
2. 1. 2. 이산화탄소	12
2. 2. 초임계 유체를 이용한 공정	15
2. 2. 1. 초임계 수열 합성	15
2. 2. 2. 초임계 건조.....	20
2. 3. 산화 세륨.....	27
3. 산화 세륨 나노입자의 초임계 수열 합성 및 고압 이산화탄소를 이용한 후처리 공정의 통합	33
3. 1. 서론 및 연구 목표	33
3. 2. 실험 및 분석.....	37
3. 2. 1. 시약 및 재료	37
3. 2. 2. 실험 장치.....	39
3. 2. 3. 실험 방법.....	42
3. 2. 4. 분석	48
3. 3. 결과 및 고찰.....	49
3. 3. 1. 산화 세륨 나노입자의 초임계 수열 합성	49
3. 3. 2. 산화 세륨 분산액의 고압 이산화탄소를 이용한	

후처리 공정의 통합	51
4. 산화 세륨 나노입자 분산액의 후처리 공정 조건에 따른 입자 성장 비교.....	55
4. 1. 서론 및 연구 목표	55
4. 2. 실험 및 분석.....	63
4. 2. 1. 시약 및 재료	63
4. 2. 2. 실험 장치.....	63
4. 2. 3. 실험 방법.....	65
4. 2. 4. 분석	68
4. 3. 결과 및 고찰.....	70
4. 3. 1. 세정 및 건조에 따른 입자 성장 비교.....	70
4. 3. 2. 사용된 용매에 따른 입자 성장 비교	101
5. 관례적인 나노입자 분산액의 후처리 방법에 따른 산화 세륨 나노입자의 성장 영향 고찰.....	107
5. 1. 서론 및 연구 목표	107
5. 2. 실험 및 분석.....	109
5. 2. 1. 시약 및 재료	109
5. 2. 2. 실험 장치.....	109
5. 2. 3. 실험 방법.....	110
5. 2. 4. 분석	111
5. 3. 결과 및 고찰.....	113
5. 3. 1. 원심분리를 이용한 세정 횟수에 따른 영향	113
5. 3. 2. 나노입자 재분산에 따른 영향.....	124

5.3.3. 분산 상태의 나노입자 보관 기간에 따른 입자 성장 영향	129
6. 결론 및 향후 과제	132
참고문헌	136
Abstract	153

표 목차

표 2-1. 초임계 유체로 이용될 수 있는 여러가지 용매의 임계점[1] ...	7
표 2-2. 초임계 유체와 액체 및 기체와의 물성 비교[3]	8
표 3-1. 고압 이산화탄소를 이용한 세정 및 건조 공정의 최적화를 위한 여러가지 이산화탄소 흐름 시간 조건.....	47
표 4-1. 각 후처리 공정을 통해 얻어진 산화 세럼 나노입자의 크기 분포도에 대한 지표.....	78
표 4-2. 입자 크기 별 산화 세럼의 용출 속도.....	89
표 4-3. 곡률 반경에 따른 모세관 브리지 표면에서의 액체의 증기압	98
표 5-1. n-헥산을 이용한 원심 분리 세정 횟수에 따라 얻어진 산화 세럼 나노입자의 크기 분포도에 대한 지표	122

그림 목차

그림 2-1. 물질의 온도, 압력에 따른 상평형도 (phase diagram).....	6
그림 2-2. 21.8 MPa – 30 MPa 압력 범위에서 물의 주요 물성 변화[17]	11
그림 2-3. 이산화탄소의 온도, 압력에 따른 주요 물성 거동; (a) 밀도(ρ)와 유전율 상수(DC) [19], (b) 확산도, (c) 점성도[14]....	14
그림 2-4. 초임계수 환경에서 금속 산화물 수열 합성의 장점.....	18
그림 2-5. 유기물을 이용한 초임계 수열 합성에서의 입자 성장 저해	19
그림 2-6. 증발 건조, 동결 건조, 초임계 건조의 상평형도에서의 상전이 경로.....	24
그림 2-7. 모세관 힘에서의 기체-액체 표면의 유효 반지름(r)과, 습윤 접촉각(θ)	25
그림 2-8. 레지스트 패턴의 top-down SEM 이미지; (a) 초임계 건조되었을 때, (b) 헥산에 다시 젖은 상태일 때, (c) 물에 다시 젖은 상태일 때[66]	26
그림 2-9. 산화 세륨의 결정 격자 구조; (a) (1 0 0) 결정면, (b) (1 1 0) 결정면, (c) (1 1 1) 결정면.....	30
그림 2-10. 산화 세륨 입자 크기에 따른 결정 격자 결함 농도[76] ..	31
그림 2-11. 결정면에 따른 산화 세륨의 일산화탄소 산화 반응의 촉매 효과[72]	32
그림 3-1. 고압 이산화탄소에 대한 유기물의 용해도[98]	36
그림 3-2. n-헥산에 대한 여러가지 지방산의 용해도 (capric acid = decanoic acid) [100]	38
그림 3-3. 용융 염조와 회분식 반응기.....	40
그림 3-4. 초임계 건조기의 도식	41
그림 3-5. 고압 이산화탄소를 이용한 후처리 공정 경로와 기존의 후처리 공정과의 비교를 위한 실험의 도식도.....	46
그림 3-6. 초임계 수열 합성된 산화 세륨의 X-선 분말 회절 분석 결과	

.....	50
그림 3-7. 실험 조건 별 고압 이산화탄소를 이용한 산화 세륨 분산액의 후처리 공정을 통해 얻은 건조물의 FT-IR 분석 결과	53
그림 3-8. 기존 후처리 공정 및 고압 이산화탄소를 이용한 후처리 공정으로 처리된 산화 세륨 나노입자의 HR-TEM 이미지.....	54
그림 4-1. 여러가지 입자 성장 이론; (a) LaMer mechanism, (b) Ostwald ripening, (c) Finke-Watzky two step mechanism, (d) Coalescence/Oriented attachment, (e) Intraparticle growth	60
그림 4-2. Ostwald ripening의 원리	61
그림 4-3. $MgAl_2O_4$ 에 담지된 니켈 (Ni) 나노입자의 Ostwald ripening을 관찰한 시간 별 in situ TEM 이미지[117]	62
그림 4-4. 연속식 흐름 세정기	64
그림 4-5. 후처리 공정 방법에 따른 결과물의 차이를 관찰하기 위한 각 공정 경로를 나타낸 도식도	71
그림 4-6. n-헥산과 원심 분리를 이용한 세정 후 증발 건조한 (Cen-ED) 산화 세륨 나노입자의 HR-TEM 이미지, 입도 분포도, 평균 입도 및 표준편차	72
그림 4-7. n-헥산과 연속식 흐름 공정을 이용한 세정 후 증발 건조한 (Con-ED) 산화 세륨 나노입자의 HR-TEM 이미지, 입도 분포도, 평균 입도 및 표준편차.....	73
그림 4-8. 고압 이산화탄소와 연속식 흐름 공정을 이용한 세정 후 증발 건조한 (LCO_2 -ED) 산화 세륨 나노입자의 HR-TEM 이미지, 입도 분포도, 평균 입도 및 표준편차.....	74
그림 4-9. n-헥산과 원심 분리를 이용한 세정 후 액체 이산화탄소로 용매 치환한 뒤 초임계 건조한 (Cen- LCO_2 -SCD) 산화 세륨 나노입자의 HR-TEM 이미지, 입도 분포도, 평균 입도 및 표준편차	75
그림 4-10. n-헥산과 연속식 흐름 공정을 이용한 세정 후 액체 이산화탄소로 용매 치환한 뒤 초임계 건조한 (Con- LCO_2 -SCD) 산화 세륨 나노입자의 HR-TEM 이미지, 입도 분포도, 평균 입도 및 표준편차.....	76

그림 4-11. 고압 이산화탄소와 연속식 흐름 공정을 이용한 세정 후 증발 건조한 (LOC ₂ -SCD) 산화 세륨 나노입자의 HR-TEM 이미지, 입도 분포도, 평균 입도 및 표준편차.....	77
그림 4-12. 건조 조건이 통제되었을 때 세정 조건 별 산화 세륨 나노입자의 입도 분포도; (a) 증발 건조, (b) 초임계 건조.....	80
그림 4-13. 세정 조건이 통제되었을 때 건조 조건 별 산화 세륨 나노입자의 입도 분포도; (a) n-헥산을 이용한 원심 분리 세정, (b) n-헥산을 이용한 연속식 흐름 세정, (c) 액체 이산화탄소를 이용한 연속식 흐름 세정	83
그림 4-14. 액체 이산화탄소의 연속식 흐름 세정 및 초임계 건조에서 얻어진 입자와 여러 후처리 공정에서 얻어진 입자의 평균 입자 크기 (μ)의 비와 표준편차 (σ)의 비	85
그림 4-15. HSAB 이론에 있어서; (a) 여러가지 산/염기에 해당하는 물질의 목록, (b) 세륨 이온의 데칸산에 의한 안정화	87
그림 4-16. 세정 공정의 차이에 따른 입자 성장 정도의 차이.....	93
그림 4-17. 건조 공정의 차이에 따른 입자 성장 정도의 차이.....	96
그림 4-18. 나노 입자 사이에 남아 있는 용매에 따른 모세관 브리지의 곡률 반경	97
그림 4-19. 데칸산으로 표면 개질된 산화 세륨 나노입자의 입자 성장 과정.....	99
그림 4-20. 여러가지 후처리 공정으로 얻어진 산화 세륨 나노입자의 Cs-TEM 이미지 및 SAED 분석 결과; (a) n-헥산과 원심 분리를 이용한 세정 후 이산화탄소로의 용매 치환 및 초임계 건조, (b) n-헥산을 이용한 연속식 흐름 세정 후 이산화탄소로의 용매 치환 및 초임계 건조, (c) 액체 이산화탄소를 이용한 연속식 흐름 세정 후 초임계 건조.....	100
그림 4-21. 후처리 공정에서 사용한 용매에 따른 결과물의 차이를 관찰하기 위한 각 공정 경로를 나타낸 도식도	103
그림 4-22. 서로 다른 유전율 상수를 가진 용매를 이용하여 세정을 한 산화 세륨 나노입자의 HR-TEM 이미지.....	104
그림 4-23. 서로 다른 유전율 상수를 가진 유기 용매를 사용하여	

연속식 흐름 세정을 진행하여 얻은 산화 세륨 나노입자의 Cs-TEM 이미지 및 SAED 분석 결과; (a) 액체 이산화탄소를 이용한 세정, (b) n-헥산을 이용한 세정, (c) 에탄올을 이용한 세정.....	105
그림 4-24. 기존 연구에서의 논의에서 발생할 수 있는 오류 및 오류 최소화를 위한 본 연구의 후처리 공정 방법 제시.....	106
그림 5-1. n-헥산과 원심 분리를 이용한 세정의 횟수에 따른 건조물의 차이를 관찰하기 위한 각 공정 경로를 나타낸 도식도.....	112
그림 5-2. 원심 분리를 통한 세정 없이 (Cen 0) 액체 이산화탄소를 이용한 연속식 흐름 세정 후 초임계 건조를 수행한 산화 세륨 나노입자의 HR-TEM 이미지, 입도 분포도, 평균 입도 및 표준편차.....	115
그림 5-3. n-헥산과 원심 분리를 통한 세정 1 회 후 (Cen 1) 액체 이산화탄소를 이용한 연속식 흐름 세정 후 초임계 건조를 수행한 산화 세륨 나노입자의 HR-TEM 이미지, 입도 분포도, 평균 입도 및 표준편차.....	116
그림 5-4. n-헥산과 원심 분리를 통한 세정 2 회 후 (Cen 2) 액체 이산화탄소를 이용한 연속식 흐름 세정 후 초임계 건조를 수행한 산화 세륨 나노입자의 HR-TEM 이미지, 입도 분포도, 평균 입도 및 표준편차.....	117
그림 5-5. n-헥산과 원심 분리를 통한 세정 3 회 후 (Cen 3) 액체 이산화탄소를 이용한 연속식 흐름 세정 후 초임계 건조를 수행한 산화 세륨 나노입자의 HR-TEM 이미지, 입도 분포도, 평균 입도 및 표준편차.....	118
그림 5-6. n-헥산과 원심 분리를 통한 세정 5 회 후 (Cen 5) 액체 이산화탄소를 이용한 연속식 흐름 세정 후 초임계 건조를 수행한 산화 세륨 나노입자의 HR-TEM 이미지, 입도 분포도, 평균 입도 및 표준편차.....	119
그림 5-7. n-헥산과 원심 분리를 통한 세정 10 회 후 (Cen 10) 액체 이산화탄소를 이용한 연속식 흐름 세정 후 초임계 건조를 수행한 산화 세륨 나노입자의 HR-TEM 이미지, 입도 분포도, 평균 입도 및 표준편차.....	120

그림 5-8. n-헥산과 원심 분리를 통한 세정 횟수 별 산화 세륨 나노입자의 입도 분포도	121
그림 5-9. n-헥산과 원심 분리를 통한 세정 없이 얻어진 입자와 여러가지 세정 횟수를 거쳐 얻어진 입자의 평균 입자 크기 (μ)의 비와 표준편차 (σ)의 비.....	123
그림 5-10. 이미 건조된 산화 세륨 나노입자 샘플의 유기 용매로의 재분산을 하는 행위에 따른 건조물의 차이를 관찰하기 위한 각 공정 경로를 나타낸 도식도.....	126
그림 5-11. 건조된 산화 세륨 나노입자의 재분산 유무에 따른 각 후처리 공정에서 얻어진 입자의 HR-TEM 이미지.....	127
그림 5-12. 제조된 산화 세륨 나노입자를 분산상으로 보관하는 시간에 따른 건조물의 차이를 관찰하기 위한 각 공정 경로를 나타낸 도식도	129
그림 5-13. 장시간 분산상으로 보관된 산화 세륨의 고압 이산화탄소를 이용한 후처리 공정으로 얻어진 입자의 HR-TEM 이미지.....	130

1. 서 론

현대 과학 기술에 있어서 나노입자의 유용성은 때놓고 얘기할 수 없을 정도로 중요하다. 나노입자란 1 nm - 100 nm의 크기를 가지는 입자로 정의된다. 해당 크기 범위에서는 입자가 벌크 크기 입자와는 다르게 물리적, 화학적, 전자기적, 그리고 광학적인 특성이 크기 의존성을 띠게 되고 특히 크기가 작아질수록 그 물성들이 두드러지게 된다. 뿐만 아니라, 입자의 크기가 작아질수록 단위 질량당 표면적이 기하급수적으로 증가하게 되는데, 모든 반응 또는 물질 전달은 해당 현상이 일어나는 면적의 크기가 그 속도에 지대한 영향을 준다. 즉, 나노입자를 이용한다는 것은 공정의 효율을 급격하게 늘릴 수 있음을 뜻한다.

이러한 나노입자로 제조하였을 때의 유용성은 유기물 (organic material), 무기물 (inorganic material)을 막론하고 크다. 그 중, 무기 나노입자는 나노 소재로 이용되고, 많은 상업적 공정에서 불균일 촉매 (heterogeneous catalyst)로도 사용된다. 대부분의 반응이 용매에 녹은 상태에서 이루어지는 유기물과는 다르게 무기물의 촉매로써의 활성은 무기물의 표면에서 이루어지게 된다. 높은 비표면적 (specific surface area)을 가질수록 같은 질량 대비 높은 촉매 효율을 보이게 되므로 나노입자로 제조하는 것이 매우 중요하다고 할 수 있겠다.

산화 세륨은 입자가 노출된 환경에 따라 표면에서 산소 음이온을 방출 내지 결합을 하는 결정 격자 결함 (lattice defect)을 발생시키는 무기물이다. 이러한 특성으로 인해 산화 세륨은 산화 환원 반응을 요구하는 수많은 반응에서 촉매, 조촉매 또는 지지체로써 많이 이용된다. 표면의 결정 격자 결함의 발생은 입자의 크기가 작을수록, 노출된 결정

면 (crystal facet)이 불안정할수록 더 많아진다. 그래서 여러가지 제조 방법이나 여러 종류의 첨가제를 이용하여 입자의 성장을 억제하고 그 형태 (morphology)를 통제하려는 연구가 많이 수행되어 왔다.

한편, 합성한 입자는 용매에 분산된 형태로 얻어지게 된다. 분산상으로 보관하게 되면 입자 간의 응집으로 인해 물성의 저하가 발생한다. 또한, 상업적으로 이용하는데 있어서도 큰 부피와 무게로 인해 운송 및 보관에서 불리하다. 따라서 분산매를 제거하는 건조 공정이 반드시 필요하다. 일반적으로 합성하는 데 있어서 무기 입자의 전구체 당량보다 과량의 첨가제를 넣어주므로 합성을 마친 후의 분산액에는 무기 입자와 함께 잔류 첨가제가 다량 존재한다. 따라서 건조하기에 앞서 적절한 세정 또한 필요하다. 대부분의 연구에서는 유기용매를 이용하여 잔류 첨가제를 세정해내고 분산매를 증발시켜 건조를 수행하고, 이렇게 얻은 입자를 분석하여 제조 조건에 따른 입자 성장과 형태를 논의한다.

유기물과 같은 연질재 (soft material)에 있어서는 제조 공정뿐 아니라 건조 공정조차도 이미 만들어진 결과물에 영향을 줄 수 있다고 알려져 있다. 따라서, 올바른 결과 분석을 위해 동결 건조법 (freeze drying)이나 초임계 건조법 (supercritical drying, 임계점 건조법 (critical point drying)으로도 알려져 있음)을 통해 분석을 위한 후처리 공정을 수행하여 제조된 결과물의 왜곡을 최소화하여 분석하려는 연구가 많이 수행되었다. 하지만 무기 입자와 같은 경질재 (hard material)에 대해서는 상온, 상압 조건에서의 안정성에 대한 통념으로 인해 분석을 위한 후처리 공정 중 결과물의 왜곡을 고려하지 않고 있고, 그에 관한 연구도 이루어지지 않고 있다. 산화 세륨과 같은 무기 산화물의 마이크론 스케일의 벌크입자는 상온, 상압 조건에서 일반적으로 사용되는 분산매에 대한 용해 속도가 굉장히 느려서 세정 및 건조

공정을 수행하는 짧은 시간 내에 영향을 거의 받지 않을 것이라는 가정이 합당하다고 판단된다. 하지만 스케일이 수 나노 수준으로 감소하게 되면 벌크 입자에 비해 지수적으로 (exponentially) 증가하는 국부 용해도 (local solubility)와 동시에 급격하게 증가하는 비표면적으로 인해 용해 속도가 극단적으로 증가하게 된다. 이러한 나노 스케일의 입자를 다루는데 있어서도 무기 입자의 세정 및 건조 공정의 수행이 제조된 입자에 주는 영향은 무시할 만 하다라는 기존 통념을 적용할 수 있을 것 인지에는 충분히 의구심을 가져볼 수 있다고 판단된다.

본 연구에서는 초임계 수열 합성법으로 제조된 산화 세륨 나노입자를 기존의 유기용매를 이용한 세정 후 용매의 증발을 통한 건조를 수행하는 후처리 공정을 이산화탄소를 이용한 초임계 건조 공정으로 통합하여 수행하고 그 타당성을 보고자 하였다. 분석 결과, 기존 후처리 공정 법으로 얻은 결과와는 다른 크기 및 형태의 입자를 확인할 수 있었다. 이에 세정 및 건조 공정 중에서 이미 제조된 산화 세륨 나노입자가 바뀔 수 있다고 가정, 세 가지 세정 방법과 두 가지 건조 방법으로 후처리 공정을 세분화하여 각 방법이 산화 세륨 나노입자의 분석에 주는 영향을 관찰하고 해당 현상을 오스트발트 숙성 (Ostwald ripening)의 관점에서 해석해보았다. 이를 통해 수 나노 스케일의 무기 나노입자의 연구에 있어서 후처리 공정의 선택이 그 결과를 왜곡할 수 있음을 확인하고자 하였다. 또한 관례적으로 수행되는 원심 분리와 유기용매를 이용한 세정 방법과 이미 건조된 입자를 용매에 재분산시키는 방법이 제조된 나노입자에 대해 어떠한 영향을 주는지도 조사해보았다.

2. 이론적 배경

2. 1. 초임계 유체

모든 화합물들은 온도, 압력이 정해지면 그 물질의 상 (phase)이 결정된다. 흔하게 관찰되는 상으로 고체 상 (solid phase), 액체 상 (liquid phase), 기체 상 (vapor/gas phase)이 있다. 고체 상 상태에서는 물질을 이루고 있는 분자들의 운동 에너지가 낮아 분자간 인력을 이기지 못한 채 일정한 배열을 이루어 안정한 상태를 유지하려 한다. 고체 상에서는 그 형태와 밀도가 일정하다. 분자의 운동 에너지가 커짐에 따라 분자간 인력을 이길 수 있을 정도가 되면 일정하던 분자의 배열이 깨져 어느 정도의 유동성을 띠게 된다. 이 상태가 액체 상으로 분자의 자유도가 높지는 않아 여전히 상당한 밀도를 가지지만, 고체 상에 비해 커진 분자의 운동성으로 인해 형태는 계속 변화될 수 있다. 분자의 운동 에너지가 더욱 커지게 되면 분자간 인력을 거의 무시할 수 있을 정도가 되어 분자들이 자유롭게 운동하는 상태가 된다. 이 상태가 기체 상이며 액체 상에 비해 밀도와 점도가 극도로 감소한다. 같은 온도 조건에서 압력이 변화하면 분자간 거리 변화로 인한 인력의 차이가 발생하며 해당 온도에서의 분자 운동 에너지에 따라 고체 상, 액체 상, 기체 상으로 변화할 수 있으며 두 개의 상이 공존하여 평형 (equilibrium)을 이루는 상태가 존재한다. 온도가 변함에 따라 두 개의 상이 공존하는 압력이 달라지게 되고 이러한 지점들을 연결한 곡선을 평형을 이루는 두 상의 종류에 따라 증발 곡선 (vaporization curve), 동결 곡선 (freezing curve), 승화 곡선 (sublimation curve)으로 분류한다. 그리고 각 곡선이 만나는, 즉, 세 가지 상이 공존하는 지점을

삼중점 (triple point)이라고 한다. 한편, 온도가 증가할수록 액체 상을 유지하기 위한 압력이 증가하며, 증발 곡선에서의 액체의 밀도 또한 꾸준히 감소한다. 반대로, 온도가 높다면 더 높은 압력에서도 물질이 기체 상으로 존재할 수 있으며, 증발 곡선에서의 기체의 밀도는 꾸준히 증가한다. 그러다가 특정 온도에 도달하면 증발 곡선 상의 액체 상과 기체 상의 밀도, 몰 부피가 동일해지는 순간이 생긴다. 이 때의 온도와 압력을 각각 임계 온도 (T_c), 임계 압력 (P_c)이라 하며, 임계점 (critical point)이상의 온도, 압력을 가지는 유체를 초임계 유체라고 한다[1,2]. 초임계 유체 상태에서는 액체 상과 기체 상의 상태가 같아지면서 그 경계가 허물어진다. 그래서 초임계 유체는 서로 다른 상의 경계에서 발생하는 계면 장력 (interfacial tension)이 사라지게 된다. 초임계 유체는 기체 상과 액체 상의 중간 정도의 물성을 지닌다. 기체 상과 비슷하게 높은 확산도 (diffusivity)와 낮은 점도 (viscosity)를 가지며, 액체 상과 비슷하게 높은 밀도 (density)와 이로 인한 강한 용매력 (solvent power)를 가진다. 임계점을 전후로 물성이 크게 변하며, 온도가 높을수록 기체 상과 비슷하게 행동하고, 압력이 높을수록 액체 상과 비슷하게 행동한다. 액체 상을 공정에 이용할 경우, 기-액 평형으로 인해 사실상 자유도가 하나 밖에 존재하지 않고, 온도 또는 압력을 결정하면 나머지가 결정되어 그에 따른 밀도, 점도 등도 결정이 된다. 하지만 초임계 상태는 특정 평형 곡선에서 존재하는 것이 아닌 임계점 이상에서 존재하는 구역으로 상의 개수가 하나이므로 추가적인 자유도가 존재한다. 따라서, 유체의 온도, 압력을 동시에 조절할 수 있으며 물성의 조절 또한 훨씬 자유롭다는 점에서 공정에 적용함에 있어 장점으로 작용한다[1,2].

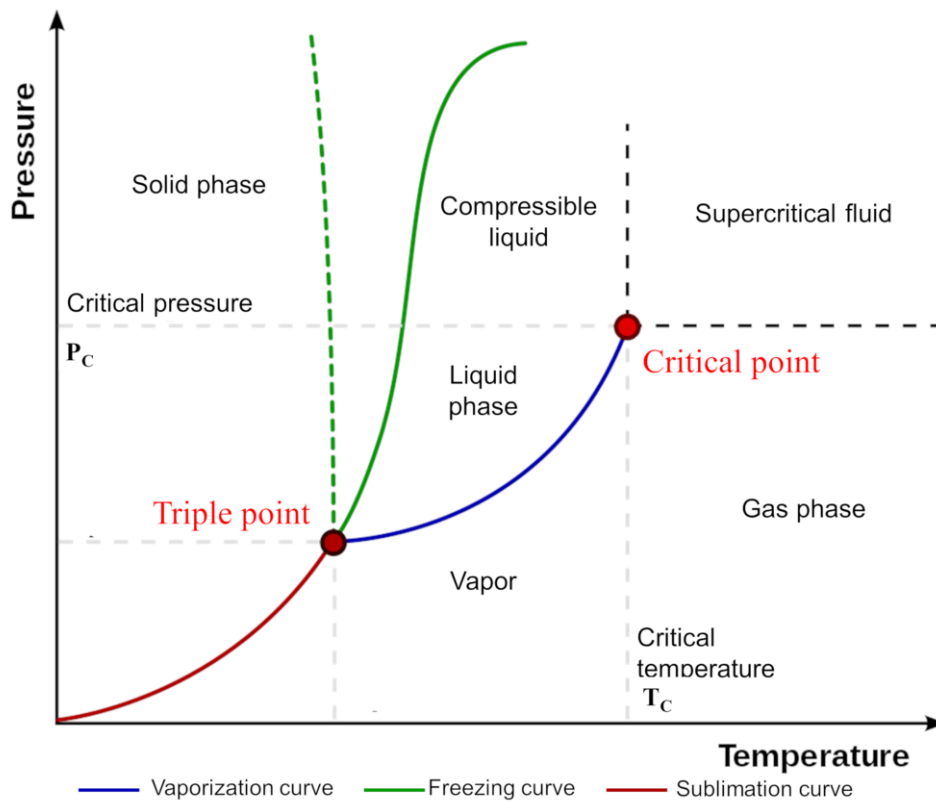


그림 2-1. 물질의 온도, 압력에 따른 상평형도 (phase diagram)

표 2-1. 초임계 유체로 이용될 수 있는 여러가지 용매의 임계점[1]

Solvents	Critical temperature (°C)	Critical pressure (bar)	Critical density (g/ml)
Inorganic			
1 CO ₂	31.1	72	0.47
2 N ₂ O	36.5	70.6	0.45
3 NO ₂	158	98.7	0.27
4 Ammonia	132.5	109.8	0.23
5 Water	374.2	214.8	0.32
6 Sulphur hexafluoride	45.5	38.0	
7 Helium	-268	2.2	0.07
8 Hydrogen	-240	12.6	0.03
9 Xenon	17	56.9	1.11
10 Hydrogen chloride	51	83.3	0.45
11 Sulphur dioxide	157	76.8	0.52
Hydrocarbons			
12 Methane	-82	46.0	0.169
13 Ethane	32.3	47.6	0.2
14 Propane	96.7	42.4	0.22
15 <i>n</i> -Butane	152	70.6	0.228
16 <i>n</i> -Pentane	196	32.9	0.23
17 <i>n</i> -Hexane	234.2	28.9	0.23
18 2,3-Dimethylbutane	226.8	42.4	0.241
19 Ethylene	11	50.5	0.2
20 Propylene	92	45.4	0.22
21 Benzene	288.9	98.7	0.302
22 Toluene	319	41.1	0.292
Alcohols			
23 Methanol	239	78.9	0.27
24 Ethanol	243.4	72	0.276
25 Isopropyl alcohol	235.3	47.6	0.273
Ethers			
26 Diethyl ether	193.6	63.8	0.267
27 Ethyl methyl ether	164.7	47.6	0.272
28 Tetrahydrofuran	267	50.5	0.32
Halides			
29 Trifluoromethane	26	46.9	0.52
30 Dichlorodifluoromethane	111.7	109.8	0.558
33 Dichlorofluoromethane	178.5	32.9	0.522
32 Chlorotrifluoromethane	28.8	214.8	0.58
33 Trichlorofluoromethane	196.6	28.9	0.554
34 1,2-Dichlorotetrafluoroethane	146.1	78.9	0.582
Miscellaneous			
35 Acetone	235	47.0	0.279
36 Acetonitrile	275	47	0.25
37 Pyridine	347	56.3	0.312

표 2-2. 초임계 유체와 액체 및 기체와의 물성 비교 [3]

State	Density (g/cm ³)	Diffusivity (cm ² /s)	Viscosity (g/cm.s)
Gas P= 1 atm T= 15 to 30° C	(0.6 – 2.0) x10 ⁻³	0.1 – 0.4	(1 - 3) x 10 ⁻⁴
Supercritical P= P _c , T= T _c P=4P _c , T= T _c	0.2 – 0.5 0.4 – 0.9	0.7x10 ⁻³ 0.2x10 ⁻³	(1 - 3)x 10 ⁻⁴ (3 - 9) x 10 ⁻⁴
Liquid P= 1 atm	0.6 – 1.6	0.2 – 2.0 x 10 ⁻⁵	0.2 – 3.0 x10 ⁻²

2. 1. 1. 물

물은 지구상에 굉장히 흔하게 존재하는 물질로 생명 활동과 환경에 있어서 필수적인 기능을 하기에 친환경 용매로써 오랜 시간 사용되고 연구되어 왔다. 상온, 상압 상태의 물은 높은 극성을 가지기에 극성 물질이나 이온성 물질을 녹이는 용매로써 흔히 사용된다. 반대로 탄화수소와 같은 비극성 물질은 잘 녹이지 못하므로 이러한 물질의 용매로서는 부적합하다. 하지만 물의 임계점인 374 °C, 221 bar의 전후로 물성이 크게 변한다. 임계점 전후로 물성이 크게 변하는 것은 어느 유체들에서도 발생하는 현상이지만 물은 분자간에 존재하는 강력한 수소 결합이 임계점에 가까워질수록 크게 약화되기에 다른 유체들보다 더욱 변칙적인 물성 변화가 생긴다[4]. 예를 들면, 전기화학적 물성이 크게 변하는데 온도와 압력이 임계점에 가까워질수록 물 분자의 쌍극자 힘 (dipole moment)과 유전율 상수 (dielectric constant)가 크게 감소하여 흔히 알고 있는 물의 전기화학적 물성에서 크게 벗어난다. 이 상태에서 물은 극성 유기 용매와 그 성질이 비슷해진다.[5] 임계점 이상의 온도, 압력에서는 그 성질이 더욱 강화되어 비극성 유기 용매와 비슷한 성질을 가지게 된다. 따라서 초임계 상태의 물은 극성, 이온성 물질에 대한 용해력이 거의 사라지고 반대로 비극성 물질에 대한 용해력이 크게 상승하여 탄화수소와 같은 유기물이 반응에 참여하는 공정에 대해서 유리해진다. 뿐만 아니라, 산소나 수소와 같은 비전해질 기체도 임계 상태에서는 더 높은 용해도를 가진다. 일반적으로 기체는 온도가 높아질수록 헨리 상수 (Henry constant)가 감소하여 액체 상태의 물에 덜 녹는 것으로 알려져 있다. 하지만 이것은 상온 근처의 온도에서 일어나는 현상이며 어느 일정 이상의 온도에서는 임계점으로

다가갈수록 헨리 상수가 점차 증가하여 상온 상태에 비해 크게 감소하게 된다[5,6]. 따라서 상온에 가까운 조건에 비해 산화/환원 반응에 훨씬 유리해진다. 또한, 물의 이온 곱 상수 (ionization constant, K_w)도 임계 상태에 가까워질수록 감소하게 되어 하이드로늄 이온 (hydronium ion, H_3O^+)의 농도가 커지면서 자체적으로 산 촉매로써 역할을 수행할 수 있게 되어 많은 반응에서 그 속도를 높여줄 수 있게 된다[5,7,8]. 게다가, 초임계 상태의 물은 액체 상태에 비해 그 확산도가 훨씬 높기 때문에 불균일 촉매 반응에서도 유리하다[5,9].

이러한 여러가지 물성의 변화로 인해 아임계 또는 초임계 상태의 물은 수열 공정 (hydrothermal process)을 이용한 나노입자 합성[5,9-11], 가수 분해 반응 (hydrolysis) [5,8,9,12,13], 산화 반응 (oxidation) [2,8,9,12], 유기물의 분해 (decomposition) [2,5,12], 추출 (extraction) [9,14,15] 등에서 이용된다. 다만 아임계 또는 초임계 물을 이용한 공정은 고압을 요구하고 상당한 부식을 수반하므로 초기 공정 설비의 비용이 높다는 단점을 가지고 있다[16].

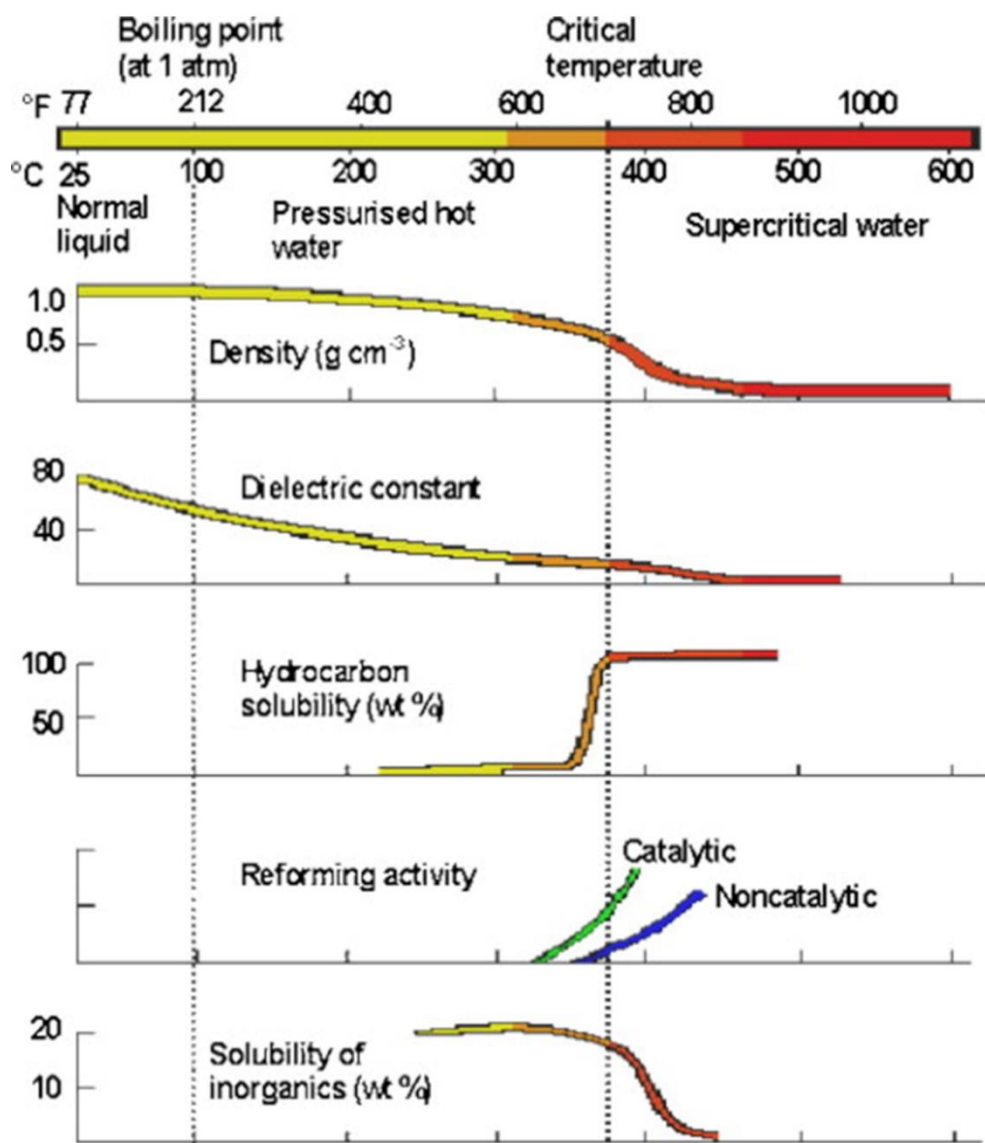


그림 2-2. 21.8 MPa – 30 MPa 압력 범위에서 물의 주요 물성 변화[17]

2. 1. 2. 이산화탄소

이산화탄소는 대기중에 소량 (0.3 %) 존재하는 물질로 물과 함께 초임계 유체로 사용될 수 있는 유체 중에서 가장 큰 관심을 받고 있는 유체들 중 하나이다. 물과는 다르게 임계점 전후로 생기는 물성 변화가 일반적인 다른 유체와 크게 다르지 않지만 임계점이 상온에 가까운 온도 (31.1 °C)와 물보다는 훨씬 낮은 압력 (73.8 bar)에서 존재한다. 이것은 상대적으로 온건한 온도, 압력 조건에서 초임계 유체의 특징인 추가적인 자유도로 인한 자유로운 유체의 물성 조절이 가능한 것을 뜻한다. 따라서, 온도에 민감한 물질을 초임계 유체를 이용하는 공정에 응용하는데 있어서 이점이 있다. 성질이 비슷한 아산화질소 (N_2O)와 같은 유체도 존재하지만 이산화탄소는 그러한 유체들 중에서 가장 값이 싸고 흔하다. 또한, 인체에 무해하며 비인화성 물질이기에 산업에서 이용할 때, 안전 문제에서 상당히 자유롭다. 상온, 상압에서 기체로 존재하기 때문에 분리 공정에 있어서 이점도 존재한다.

이산화탄소의 온도, 압력을 조절함으로써 비극성 또는 비극성에 가까운 물질, 특히 유기물에 대한 용해도를 제어할 수 있다. 예를 들면, 공정에서 흔히 사용되는 분자량이 작은, 많은 유기 용매에 대해서는 상대적으로 낮은 온도, 압력의 고압 이산화탄소에도 완전히, 또는 그것에 준하는 수준으로 혼합될 수 있지만 좀 더 큰 분자량을 가진 유기물을 용해하기 위해서는 더 높은 온도, 압력 조건이 요구된다. 이러한 특성을 이용하여 비극성 물질의 이산화탄소를 통한 선택적인 추출 공정이 가능하다[1-3,14,18,19]. 또한, 이산화탄소의 물성 제어를 통해 용해도 조절이 가능하다는 점을 이용하여 재결정을 통한 미세화된 입자 제조 공정에도 이용된다. 재결정하고자 하는 물질이 이산화탄소에

용해되는 물질인 경우에는 용해된 상태에서 압력을 감소시켜 용해력을 급감 시킴으로써 입자를 재결정하는 RESS (Rapid expansion of supercritical solution)를 이용한다[2,18,20,21]. 재결정하고자 하는 물질의 분자량이 크거나 극성이 커서 고압 이산화탄소에 거의 녹지 않을 경우에는 고압 이산화탄소에 잘 녹는 유기 용매에 물질을 녹인 상태에서 반응매로서 이산화탄소를 도입하여 물질의 유기 용매에 대한 용해도를 감소시켜 재결정시키는 GAS (Gas anti-solvent) [2,20,21], SAS (Supercritical anti-solvent) [2,18,20-24]를 이용할 수 있다. 임계 온도가 낮다는 점과 상온, 상압에서 기체로 존재하는 이점을 이용하여 기상과 액상 사이에 존재하는 표면장력으로 인한 응집 또는 미세구조 파괴를 방지하기 위한 건조 공정인 초임계 건조의 용매로도 사용된다[18,25]. 상대적으로 낮은 온도에서 유체의 물성을 제어할 수 있는 특성을 이용하여 고분자 중합 반응의 용매로도 사용된다. 이산화탄소의 물성 제어를 통해 단량체의 이산화탄소에 대한 용해도, 고분자 중합 반응의 전파 (propagation), 종결 (termination) 속도 등을 조절함으로써 원하는 물성을 가지는 고분자를 중합하는데 용이하다[2].

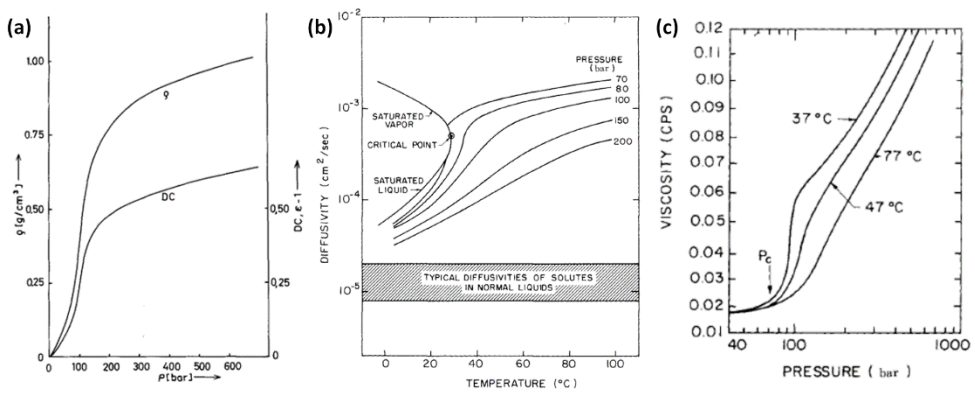
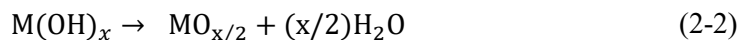
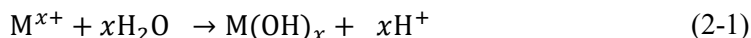


그림 2-3. 이산화탄소의 온도, 압력에 따른 주요 물성 거동; (a) 밀도(ρ)와 유전율 상수(DC) [19], (b) 확산도, (c) 점성도 [14]

2. 2. 초임계 유체를 이용한 공정

2. 2. 1. 초임계 수열 합성

수열 반응은 무기 화합물의 형성 및 성장에서 지대한 역할을 하는 반응으로 자연계에 존재하는 많은 무기 화합물이 수열 반응을 통해 만들어지고 존재한다[5,26]. 특히 금속의 수산화물 (metal hydroxide) 형성에 직접적으로 관여하는데, 물이 임계점에 가까워질 때 발생하는 물리 화학적 물성의 변화로 인해 이러한 반응이 가속된다. 아임계, 초임계 수에서의 낮은 점도, 높은 확산도와 같은 물질 전달에서의 이점과 넓은 범위에서의 조절 가능한 유전율 상수, 이온화 정도는 조건에 따라 여러가지 결정 형태 및 크기를 가지는 무기 입자의 형성을 가능하게 한다. 수열 반응을 통하여 금속 염 (metal salt)이 금속 산화물로 바뀌는 반응식은 다음과 같다.



금속 염의 금속 이온이 물에 의해 가수분해 (hydrolysis) 반응을 통해 금속 수산화 물이 되고 이 후, 금속 수산화물의 탈수 (dehydration) 반응을 통해 금속 산화물이 된다.

한편, 이러한 수열 반응을 통한 무기 입자 합성은 오랜 세월 연구가 되어왔으며 특히 금속 산화물 같은 기능성 무기 입자를 제조하는 방법으로써 각광받아 왔다. 무기 입자의 기능성은 입자의 표면으로부터 발생하기 때문에 높은 비표면적을 가지는 것이 중요하다. 따라서 입자의 미세화가 중요한 화두가 되었으며 금속 산화물 나노입자를 만들기 위하여 초임계 수를 이용한 수열 반응을 이용하는데 이르게 되었다. 초임계 수를 이용한 수열 합성으로 금속 산화물을 제조하면 일반적인

수열 합성법에 비해 매우 작고 균일한 크기의 나노입자를 짧은 시간에 얻을 수 있는데 그 메커니즘은 다음과 같다. 제조되는 입자의 크기에 관여하는 가장 중요한 요소는 만들고자 하는 입자의 과포화도 (supersaturation)이다. 과포화도는 입자가 제조되는 반응의 속도 (reaction rate)와 만들어진 입자의 용매에 대한 용해도 또는 이온화도에 영향을 받는다. 반응 속도가 빠를수록, 입자의 용해도 / 이온화도가 작을수록 더욱 작은 입자를 얻을 수 있다. 금속 수산화물이 만들어지는 가수분해 반응의 속도 상수에 대한 관계식은 다음과 같다.

$$\ln k = \ln a_r + \frac{E_r}{RT} + \frac{\Psi}{RT} \left(\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_r} \right) \quad (2-3)$$

여기서 k 는 온도 T 에서의 속도 상수, a_r 는 온도 T_r 에서의 빈도 계수, E_r 은 온도 T_r 에서의 반응의 활성화 에너지, R 은 이상 기체 상수, ε , ε_r 은 각각 온도 T , T_r 에서의 유전율 상수, Ψ 는 반응 시스템에 따라 결정되는 상수이며 수열 반응에서는 음수 값을 가진다[11,27,28]. 온도가 임계점에 가까워짐에 따라 유전율 상수가 감소하여 세 번째 항의 영향력이 점점 커지면서 반응 속도 상수도 증가한다. 그러다가 임계점을 전후로 유전율 상수가 급격히 감소하면서 그 영향이 극대화되어 반응 속도 상수가 급격히 커지는데, 400 °C에서는 300 °C에서의 속도 상수에 비해 10^3 배 이상 큰 속도 상수를 가진다[27,28]. 전해질의 이온화도는 초임계 상태에 가까워질수록 급감하므로 [5], 결과적으로 금속 수산화물은 초임계수 조건에서 높은 과포화도가 달성되어 작고 균일한 결정이 형성된다. 금속 수산화물의 탈수 반응은 입자의 표면에서 일어나므로 생성된 금속 수산화물의 입자 크기가 작아 표면적이 넓을수록 탈수 반응은 빠르게 진행된다[10]. 탈수 반응을 통해 형성된 금속 산화물의 용해도는 금속 산화물의 수화 반응의 평형 상수를 통해 표현되며 관계식은 다음과 같다.

$$\ln K = \ln K_0 + \frac{\Delta H_0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) - \frac{\omega}{RT} \left(\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_0} \right) - \frac{2Z_A Z_B}{RT} \alpha \sqrt{I} \quad (2-4)$$

여기서 K 는 온도 T 에서의 평형 상수, K_0 는 온도 T_r 에서의 평형 상수, ΔH_0 은 온도 T_0 에서의 반응의 엔탈피, R 은 이상 기체 상수, ε , ε_0 은 각각 온도 T , T_r 에서의 유전율 상수, ω , α 는 반응 시스템에 따라 결정되는 상수, Z_i 는 성분 i 의 전하, I 는 이온 강도이다[5,9]. 금속 산화물의 용해도는 pH 환경에 따라 조금씩 달라지지만, 공통적으로 임계점 전후로 급격히 감소한다[27,28]. 따라서 탈수 반응을 통한 금속 산화물의 형성에 있어서도 초임계수 조건에서 더 작고 균일한 입자를 만드는데 유리하다고 할 수 있다.

입자 형성에서의 장점 외에도 초임계수 조건에서의 유기물의 용해도의 급증도 입자의 성장을 저해시켜 더 작은 입자를 얻는데 유리하게 작용한다. 적절한 유기물은 입자 표면에 결합하여 안정제 역할을 수행함으로써 입자의 성장을 방해할 수 있다[29-32].

이러한 초임계수를 이용한 수열 합성 공정을 통해 AlOOH [33,34], Al_2O_3 [35], BaTiO_3 [36], CeO_2 [29,37], Co_3O_4 [10,38], CoFe_2O_4 [39], Fe_2O_3 [10,40,41], KNbO_3 [42], LiCoO_2 [43], LiFePO_4 [44], NiO [10,41], SnO_2 [45], TiO_2 [10,46], ZnO [47], ZrO_2 [48] 등 여러가지 금속 산화물이 나노 크기로 합성되었다.

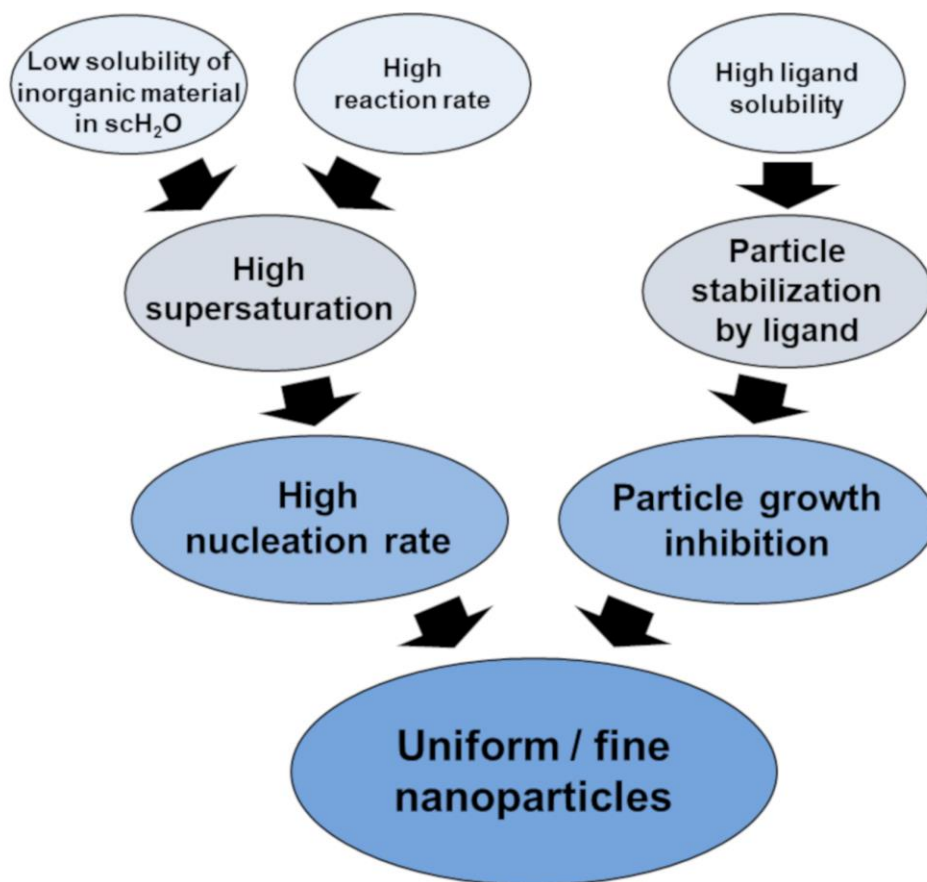


그림 2-4. 초임계수 환경에서 금속 산화물 수열 합성의 장점

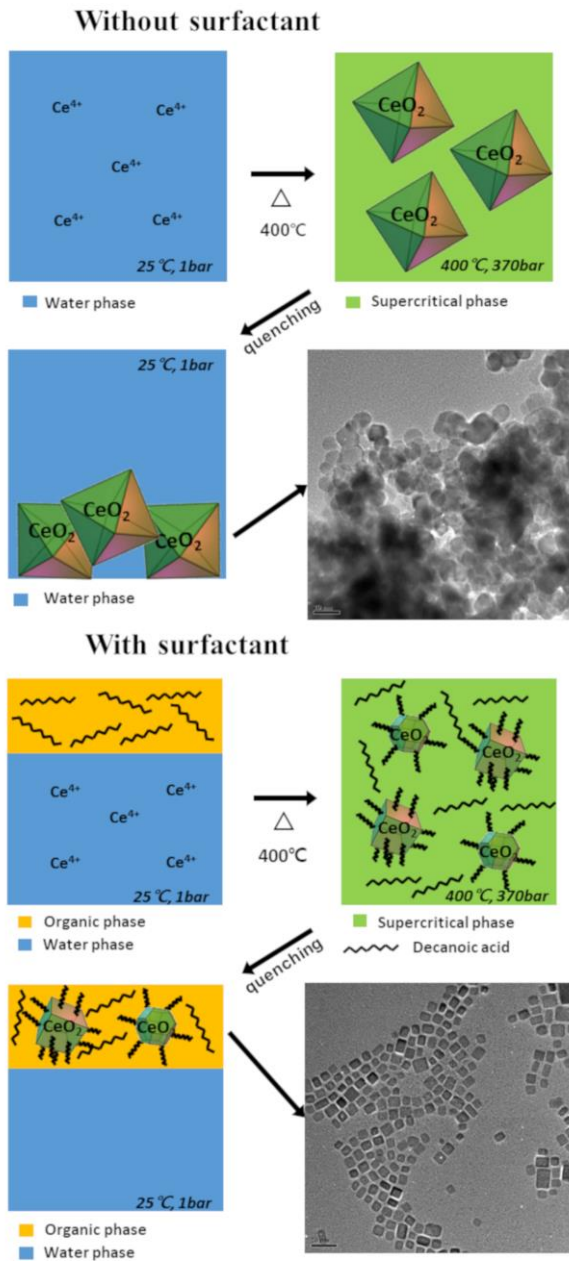


그림 2-5. 유기물을 이용한 초임계 수열 합성에서의 입자 성장 저해

2. 2. 2. 초임계 건조

많은 인류에게 유익한 물질을 제조하기 위한 반응들이 액상에서 수행된다. 다시 말하면 유익한 물질이 제조된 직후에는 액상에서 분산되어 있는 상태로 얻어진다는 것이다. 하지만 액체 상태의 분산매는 고체 물질 간의 여러가지 상호작용을 할 수 있는 매질이 되어줄 수 있다. 액체는 분자의 밀도가 커서 고체 물질과의 충돌 빈도가 높아 원하지 않는 반응을 유발할 수가 있으며, 용매화를 통한 물질의 용해가 발생할 수도 있기에 고상 물질을 액체에 분산된 상태로 보관하는 것은 입자의 응집, 성장으로 인한 물질의 물성 변화를 야기할 수 있다. 또한 액체에 분산되어 있는 상태에서는 분산매의 무게와 부피로 인해 운송 및 보관에서의 단점을 가지고 있다. 따라서, 제조된 물질이 분산되어 있는 분산매를 제거하는, 즉, 건조를 수행하는 것이 매우 중요하다고 할 수 있다.

액체를 건조를 통해 제거하는 방법은 크게 세 가지로 나뉘어 진다. 먼저, 액체의 온도를 올려 증기압을 증가시키거나 진공 펌프를 이용하여 건조되는 온도에서의 증기압보다 낮은 주변 압력을 유지하여 액상에서 기상으로의 상전이를 통해 제거하는 증발 건조 (evaporative drying)를 들 수 있다. 증발 건조는 가장 접근하기 쉬운 건조 방법으로 건조에 있어서 복잡한 공정이 필요하지 않으며 비용이 비싸지 않는 장점이 있다. 하지만 액체와 기체 사이에는 표면 장력 (interfacial tension)이 존재하고 이로 인해 구조물 사이에 액체-기체 간의 평형 (liquid-vapor equilibrium)이 존재할 경우 표면 장력으로 인한 모세관 힘 (capillary force)이 발생한다. 모세관 힘은 다음의 Young-Laplace 방정식에서 압력의 형태로 표현된다[49].

$$p_c = \frac{2\gamma\cos\theta}{r} \quad (2-5)$$

여기서 p_c 는 모세관 압력 (capillary pressure), γ 는 표면 장력, r 은 기체-액체 표면의 유효 반지름, θ 는 모세관 표면에서의 기체-액체의 습윤 접촉각이다. 거시 세계에서는 r 의 크기가 매우 커서 모세관 힘을 무시할 만 하기에 근대에 이르기까지 건조 공정에 있어서 고려되지 않는 사항이었다. 하지만 과학 기술이 발전함에 따라 더 높은 기능성을 가진 물질을 만들어내기 위해 미세화 공정이 발달하게 되고 현대에 이르러서는 나노 크기의 구조 제조 및 제어를 하고 있다. 이러한 나노 크기의 미시 세계에서는 r 의 크기가 충분히 작아져서 모세관 힘이 더 이상 무시할 수 있는 힘이 아니게 되고, 액체-기체 표면에서의 모세관 힘에 의해 나노 범위의 미세 구조물 간의 붕괴가 일어난다[50]. 따라서 모세관 힘의 크기를 줄이기 위해 작은 표면 장력을 가지는 용매를 이용하여 건조를 하는 방법이 제시되었다[51]. 하지만 구조가 더 미세화 될수록 r 의 영향이 커지므로 근본적인 대책이 될 수는 없다. 뿐만 아니라, 증발 건조는 그 효율성을 위해 높은 온도에서 수행되는데, 단백질 약물과 같은 고온에 민감한 고부가가치 물질의 건조에는 적합하지 않는 등 한계점이 존재한다[52].

이를 극복하기 위해 동결 건조 (freeze drying)가 새로운 건조 방법으로써 제시되었다[53,54]. 동결 건조는 액체를 얼린 뒤 승화시켜서 액체를 제거하는 방법이다. 저온에서 건조 공정이 수행되므로 고온에서 오는 스트레스를 피할 수 있다. 또한, 고체-액체, 고체-기체의 모세관에서의 습윤 접촉각은 거의 90° 로 볼 수 있으며, 따라서 모세관 힘을 거의 무시할 수 있다. 이를 통해 동결 건조를 통하여 미세 구조 변형과 온도 등에 민감한 단백질이나 단백질 기반 유기체의 건조가 성공적으로 수행되었다[55,56]. 단, 액체가 동결이

되면서 결정을 형성할 때, 부피 변화가 수반되어 표면 장력과는 별개로 미세 구조 왜곡을 발생시킬 수 있다. 이를 억제하기 위해 적절한 첨가제를 사용하는 것이 중요하다[57,58]. 실리콘 웨이퍼 위의 포토 레지스트 패턴 등의 무기물의 미세 구조도 동결 건조를 통하여 패턴의 붕괴없이 건조도 성공적으로 수행되었다[59]. 하지만, 무기물의 건조의 경우 제조를 위해 사용된 첨가제의 세정이 중요한 경우가 많은 만큼 액체의 동결 과정에서 발생하는 부피 변화를 억제해줄 수 있는 첨가제의 사용이 제한된다. 따라서, 무기물의 동결 건조에 있어서는 포토 레지스트에 데미지를 주지 않으며, 동결 시에 부피 변화가 무시할 만한 용매로 치환하여 건조를 수행해야 한다[59]. 한편, 동결 건조는 운용에 있어서 비싼 비용을 요구하는 건조 공정이다. 저온에서 건조가 수행되며 공정 시간이 길어서 에너지 소모량이 크다는 단점이 있다[53].

중발 건조의 단점을 동결 건조와는 다른 건조 경로를 통해 극복하는 방법으로써 초임계 건조 (supercritical drying)가 제시되었다[25,60–62]. 초임계 건조는 크게 세 가지 파트로 나뉘어 수행된다. 먼저, 건조하고자 하는 액체를 등온 압축 (isothermal pressurizing)이나 등적 가열 (isochoric heating)을 통해 임계 온도보다 낮은 온도에서 임계 압력보다 더 높은 압력을 달성하여 액체 단일상의 조건을 만들어 준다. 다음으로 등압 가열 (isobaric heating)을 통해 초임계상으로 진입한다. 마지막으로, 임계 온도보다 낮은 온도가 되지 않도록 주의하면서 임계 압력보다 낮은 압력으로 감압 (depressurizing)을 통해 기체 상으로 만들어 건조를 완료한다. 액체 또는 기체가 초임계 상태로 진입하거나 그 역일 경우, 유체의 상 (phase)이 계속해서 단일 상이므로 서로 다른 두 상 사이에서 발생하는 표면 장력이 존재하지 않는다. ($\gamma = 0$) 따라서, 표면 장력에 의해 발생하는 모세관 힘을 원천 차단할 수 있다. 또한, 동결 건조와는 달리 모든 상에서 유체의 모양이 자유롭게 변할 수

있으므로, 상 변화 중 수반되는 부피 변화를 고려할 필요가 없다. 한편, 모든 유체는 임계점이 존재하므로 이론적으로는 어떤 유체라도 초임계 건조가 가능하다. 하지만 온도 유지 및 고압 유지에 필요한 에너지 비용과 건조물과 유체의 분리에서의 용이성을 고려하여 초임계 건조에 유리한 유체로써 이산화탄소 ($T_c = 31.1\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_c = 73.8\text{ bar}$)를 많이 이용한다. 이산화탄소를 이용한 초임계 건조를 통하여 단백질 약물 같은 고부가가치 제품의 건조[63,64]와 무기물의 미세 패턴 건조[60,61,65,66]가 대상의 미세 구조를 보호한 상태로 성공적으로 수행되었다. 하지만, 초임계 건조는 고압에서 수행되기에 고압용 장비를 마련하기 위한 초기 비용이 크다는 단점이 존재한다.

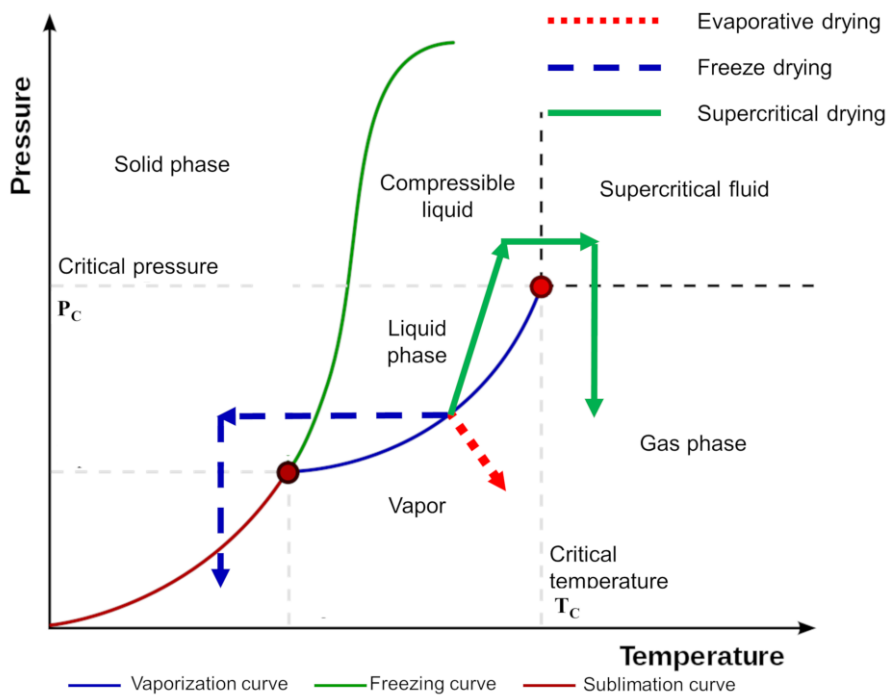


그림 2-6. 증발 건조, 동결 건조, 초임계 건조의 상평형도에서의 상전이 경로

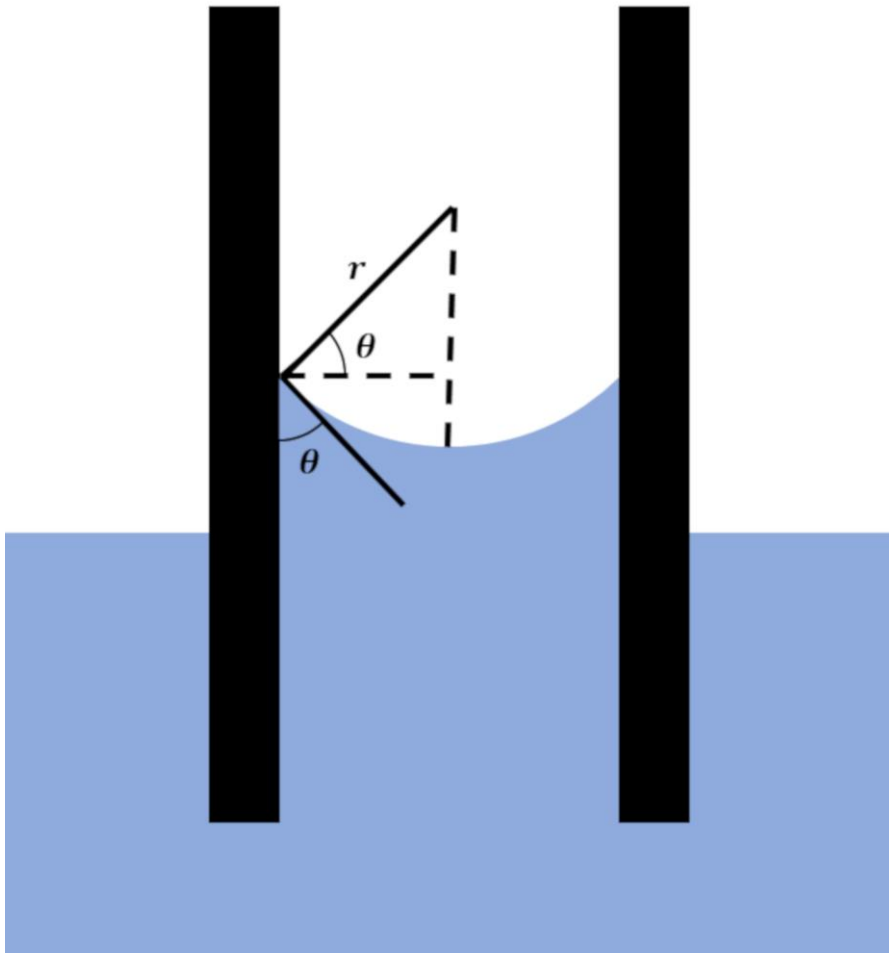


그림 2-7. 모세관 힘에서의 기체-액체 표면의 유효 반지름(r)과, 습윤 접촉각(θ)

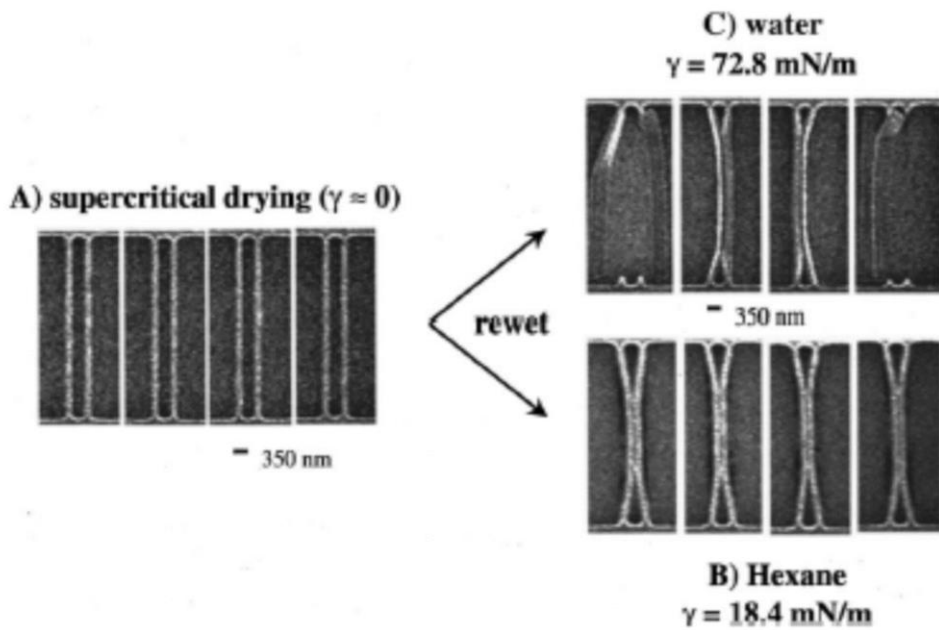


그림 2-8. 레지스트 패턴의 top-down SEM 이미지; (a) 초임계 건조되었을 때, (b) 헥산에 다시 젖은 상태일 때, (c) 물에 다시 젖은 상태일 때[66]

2. 3. 산화 세륨

세륨 (cerium)은 지구 상에 존재하는 희토류 원소 중 가장 흔하게 존재하는 원소로 란탄 족 원소 (lanthanide)중 하나이다. 란탄 족 원소의 특성은 f-오비탈의 전자 이동에서 발생하는데, 세륨은 4가 상태에서 비활성 기체인 크세논 (Xe)과 동일한 오비탈을 형성하므로 다른 나머지 란탄 족 원소들 중 4가 전자까지의 이온화 에너지가 작아서 유일하게 자연계에서 3가 상태 (Ce^{3+} , $[Xe]f^1$)와 4가 상태 (Ce^{4+} , $[Xe]$)로 안정하게 존재할 수 있다[67]. 따라서, 가장 안정한 상태인 4가 세륨의 산화물인 산화 세륨(IV)의 형태로 흔하게 존재하며, 주변 환경에 따라 3가 세륨의 산화물인 산화 세륨(III)의 형태로도 존재 가능하다. 환원된 상태인 3가 세륨은 4가 세륨에 비해 더 큰 이온 반지름으로 인해 산화 세륨(IV)의 결정 격자를 불안정하게 만들고, 조건이 갖춰지면 다시 산화된다. 이러한 세륨의 산화수 변화는 산화 환원 반응에 있어서 세륨 기반 촉매 효과의 키 포인트가 된다[68,69]. 흔히 산소 저장 능력 (oxygen storage capacity)로 표현되는 입자 표면의 결정 격자 내에 있는 산소를 방출하는 특성을 통해 자동차의 촉매 변환기 (three-way catalyst)의 담지체[70], 저온에서의 수성 가스 전화 반응 (water gas shift reaction)의 촉매[71], 일산화탄소 산화 반응의 촉매[72], 고체 산화물 연료 전지 (solid oxide fuel cells)의 전해질[73], 화학적 기계적 연마의 재료[74], 의학 목적의 항산화제 (anti-oxidant)[75] 등으로 연구되고 응용되어 왔다.

산화 세륨(IV)의 산소 저장 능력은 다음의 결함 화학 (defect chemistry)에 설명된다. 입자의 표면에서 산소 원자의 방출로 인해 화학 양론 (stoichiometry)이 깨지면 해당 격자는 불안정한 결함

(defect) 격자가 되게 되고 더 안정한 상태가 되기 위해 격자 구조의 변형 (strain)을 유발한다. 변형이 일어난 격자의 격자 상수 (lattice constant)의 변화를 야기하고 결과적으로 격자의 불안정성을 유발한다. 해당 불안정성을 유지할만한 충분한 환경이 조성되지 않는다면 격자는 다시 산화되어 정상 격자로 돌아가려고 하며 이를 통해 산화 세륨의 산소 저장 능력이 발현된다. 해당 효과는 입자의 표면에서 발생하므로 입자의 크기가 감소하여 비표면적이 늘어날수록 커진다. 특히, 입자의 크기가 일정 이하로 감소하면 표면에서의 세륨과 산소의 화학 양론이 크게 깨지기 시작하고 이로 인해 발생하는 결합 원자간의 불균형을 보상하기 위해 4가 세륨 이온 대비 3가 세륨 이온 비율 ($[Ce^{3+}]/[Ce^{4+}]$)이 기하급수적으로 늘어나 산소 저장 능력이 극대화된다[76–78]. 따라서, 산화 세륨의 미세화는 촉매 효율 증대를 위해 매우 중요하다고 할 수 있다.

한편, 산화 세륨 결정이 성장하면 입자의 표면은 몇몇 결정면들로 노출이 되는데, 결정면의 종류는 해당 결정면의 반응성을 결정한다. 따라서, 산화 세륨의 결정학 (crystallography) 연구가 반드시 필요하다. 산화 세륨(IV)은 $Fm\bar{3}m$ 의 공간군(space group)을 가지는 면심 입방 형식 구조 (face centered cubic fluorite structure)의 결정 격자 구조(crystal lattice structure)를 가지고 있다[79]. 표면에 노출된 산화 세륨(IV)의 결정면에 따라 격자를 구성하고 있는 세륨 원자와 산소 원자의 에너지 상태가 달라지고 그것에 따라 결정면의 안정성이 결정된다. 많은 종류의 결정면이 산화세륨에서 존재할 수 있지만, 가장 대표적으로 연구가 많이 된 결정면으로 (1 0 0), (1 1 0), (1 1 1) 결정면을 들 수 있다. 컴퓨터를 이용한 원자 단위의 시뮬레이션 연구들을 통해 (1 1 1) 결정면의 표면 에너지가 가장 낮고 (1 0 0), (1 1 0) 결정면의 표면 에너지는 상대적으로 높은 것으로 보고되었다[80–

82]. 이는 (1 1 1) 결정면으로 이루어진 산화 세륨(IV)이 가장 안정한 결정 형태 (morphology)임을 뜻하고 실제 실험을 통해서도 첨가제 등의 추가적인 실험 변수가 없다면 입자가 성장하여 그 형태가 (1 1 1) 결정면 만으로 이루어진 정팔면체 (octahedron)가 되는 것이 보고되었다[83]. 한편, 결정면의 표면 에너지가 높다는 것은 해당 결정면이 상대적으로 불안정함을 뜻하며, 다시 말해 더 높은 반응성을 가지고 있음을 뜻한다. 산화 세륨이 촉매로써 더 높은 효율을 보이기 위해서는 이러한 상대적으로 불안정한 결정면으로 이루어진 입자를 제조하는 것이 필요하다. 여러 연구자들은 제조법, 공정 온도 및 압력, 용매의 종류, 첨가제의 종류 등, 입자의 합성 조건을 조절하여 구형 및 다면체 (sphere, polyhedra) [29,84,85], 입방체 (cube) [29,84-86], 막대 및 와이어 (rod, wire) [72,84,87] 형태의 산화 세륨(IV)을 제조하여 그 촉매 성능 (performance)이 향상됨을 보고하였다.

산화 세륨은 산화환원 반응을 수반하는 대부분의 공정에서 촉매로써 중요한 역할을 수행하는 만큼 많은 관심을 받아왔고 여러가지 공정을 통해서 입자의 미세화 및 형태 제어를 하려는 연구들이 수행되어 왔다. 수열 합성 법 (hydrothermal method) [29,72,86], 용매열 합성 법 (solvothermal method) [88], 졸-겔 법 (sol-gel method) [89], 석출 법 (precipitation method) [72,90], 전기화학 법 (electrochemical method) [91], 초음파 화학 법 (sonochemical method) [92], 마이크로 에멀전 법 (microemulsion method) [93], 극초단파 법 (microwave method) [92], 연소 법 (combustion method) [94], 분무 열분해 법 (spray pyrolysis) [95] 등의 공정을 통해 산화 세륨이 제조된 것이 보고되었다.

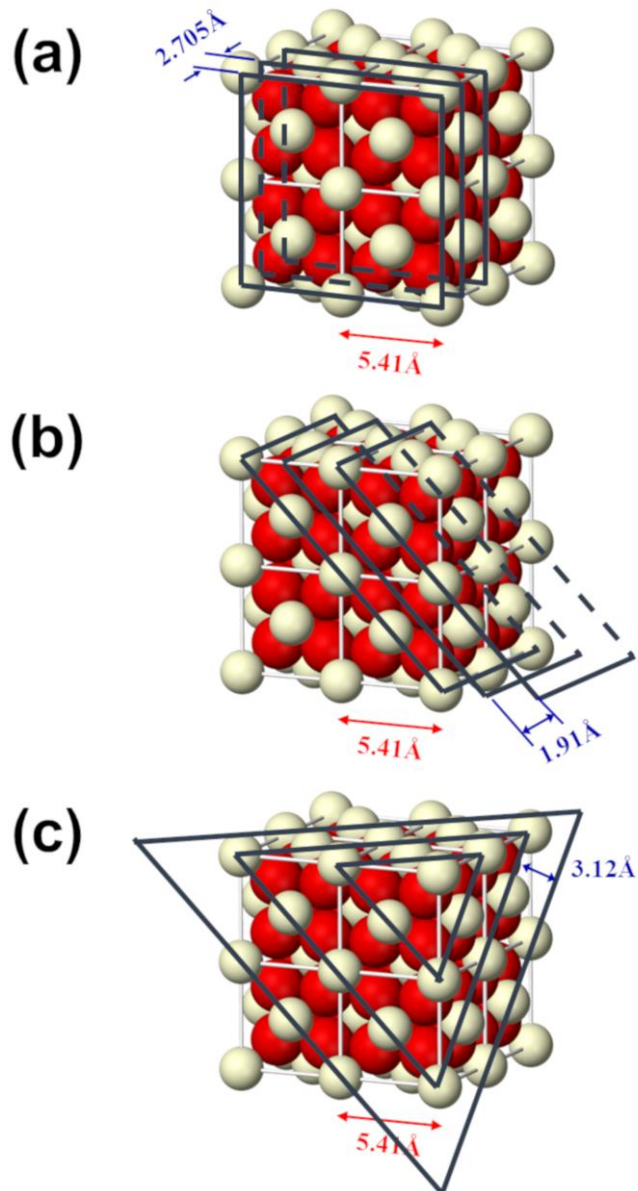


그림 2-9. 산화 세륨의 결정 격자 구조; (a) (1 0 0) 결정면, (b) (1 1 0) 결정면, (c) (1 1 1) 결정면

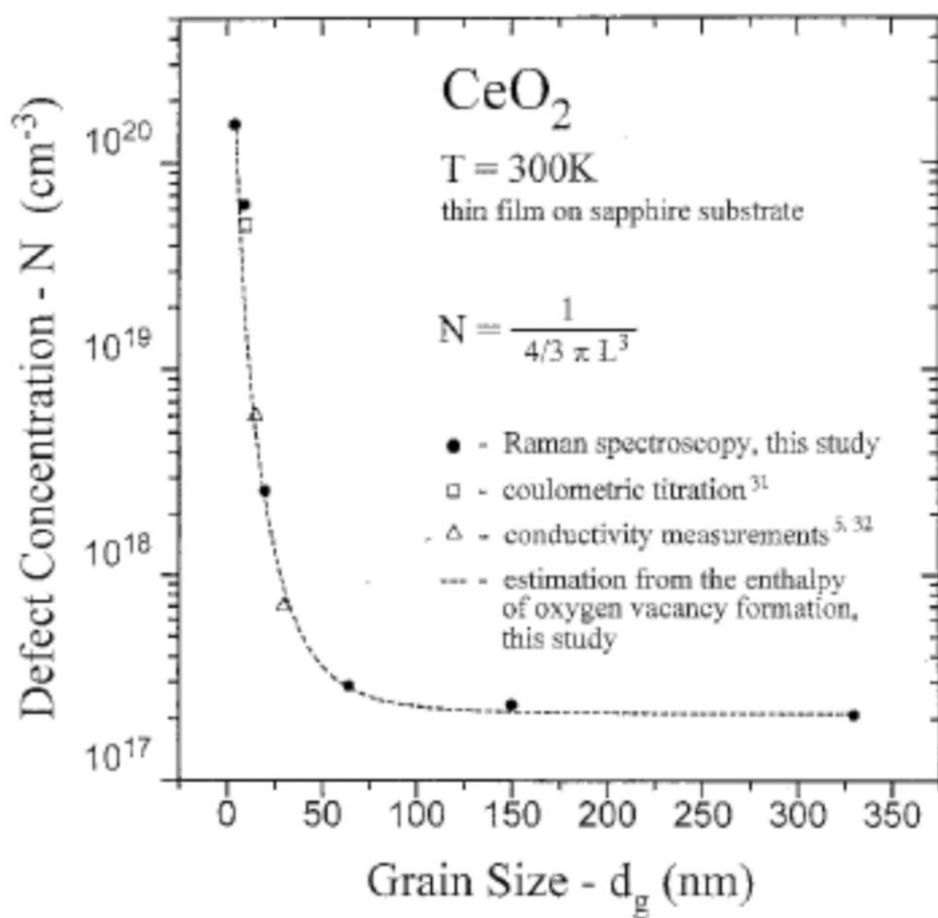


그림 2-10. 산화 세륨 입자 크기에 따른 결정 격자 결함 농도[76]

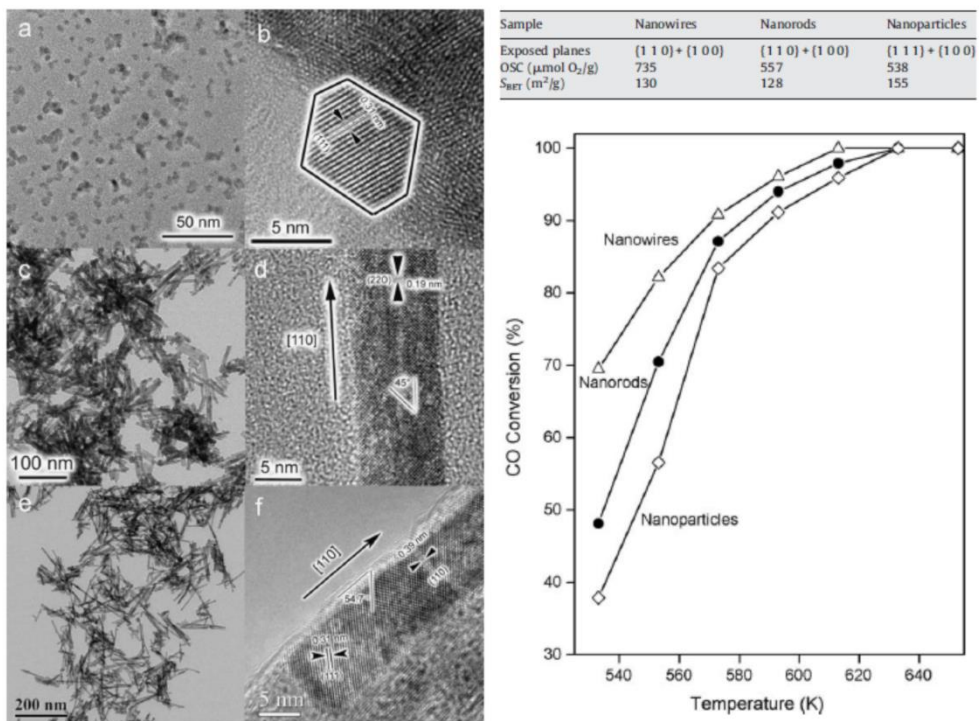


그림 2-11. 결정면에 따른 산화 세륨의 일산화탄소 산화 반응의 촉매 효과[72]

3. 산화 세륨 나노입자의 초임계 수열 합성 및 고압 이산화탄소를 이용한 후처리 공정의 통합

3. 1. 서론 및 연구 목표

산화 세륨의 기능성에 있어서 2. 3.절에서 입자의 미세화와 형태의 제어가 중요함을 논의하였다. 많은 연구들에서 해당 목표를 위하여 공정 조건의 제어와 더불어 여러가지 첨가제를 넣음으로써 입자의 성장 및 결정면의 발달 방향을 제어하고자 하였다[29,96,97]. 첨가제는 입자 표면에서 리간드 (ligand)로 작용하여 약한 결합을 형성하게 되고 리간드와 약한 결합을 하게 되는 표면은 리간드에 의해 그 성장을 방해 받는다. 리간드로써 활용되는 첨가제는 일반적으로 계면활성제 (surfactant)로 역할을 할 수 있는 물질, 대표적으로 지방산 (fatty acid)이나 알킬 아민 (alkyl amine) 등의 유기물이 흔히 사용된다[29,96,97]. 입자 성장을 저해하는 목적으로 사용되는 만큼, 합성에 있어서 넣어주는 금속염 전구체 (precursor)에 비해 과량을 넣어준다. 따라서, 합성이 완료되고 난 후에는 용매 속에 산화세륨보다 반응을 하지 않고 잔류해 있는 리간드의 양이 훨씬 많게 된다. 그러므로, 산업에서의 응용은 물론이고 분석 등의 연구 목적으로도 건조하기 전에 잔류 리간드의 제거가 수행되지 않으면 안된다. 이러한 세정 공정과 이후에 수행하는 건조 공정을 합쳐, 후처리 공정 (post-treatment)이라고 부를 것이다. 앞서 말했듯, 리간드로는 계면활성제로 기능하는 유기물을 흔히 이용하는데 유기물을 제거하기 위해 이들을 잘 녹일 수 있는 유기 용매를 활용한다. 기본적인 세정의 개념은 유기 용매에 분산되어 있는 입자를 침전시켜 잔류 리간드가 녹아있는 용매와 분리하는 것이다. 나노

입자의 경우 중력만으로는 쉽게 침전되지 않으므로 원심 분리를 이용하여 침전 시킨다. 이러한 세정을 몇 번 거쳐서 잔류 리간드를 거의 제거한 뒤에 건조를 수행하게 된다. 해당 과정에서 폐 유기 용매가 다량 발생하게 된다. 세정이 끝난 뒤, 유기 용매를 증발 건조를 통해 제거하게 되는데 증발 건조는 용매의 증기압 및 증기압에 의존하는 건조 공정이다. 일반적인 유기 용매의 증기압은 1 bar보다 훨씬 낮고 진공 환경 조성을 통해 용매의 분압과 증기압의 차이를 최대화해주더라도 용매가 증발을 통해 모두 기화되는 데 걸리는 시간이 상당히 소요된다.

한편, 고압의 이산화탄소는 유기물에 대해서 상당한 용해도를 가진다[98]. 또한, 이산화탄소는 표준 상태 조건 (standard temperature and pressure, STP)에서 기체 상이므로 잔류 리간드, 유기 용매와 같은 유기물과 쉽게 분리될 수 있다. 따라서, 고압의 이산화탄소를 유기물의 세정에 이용할 경우, 재활용이 쉽기 때문에 폐 유기 용매가 다량 발생하는 유기 용매 세정 방법에 비해 훨씬 친환경적이다. 뿐만 아니라 이산화탄소의 초임계 건조는 유기 용매의 증발 건조와는 다르게 초임계 상에서 기상으로의 상전이가 즉각적으로 일어나므로 공정 시간을 크게 단축 시킬 수 있다. 이에 착안하여 본 연구에서는 초임계 수열 합성된 산화 세륨 나노입자 분산액의 세정 및 건조 공정을 액체 이산화탄소를 이용한 흐름식 공정으로 세정 및 용매 치환 (liquid CO₂ displacement)을 진행한 뒤, 이산화탄소의 초임계 건조를 통해 수행하였다. 이 때, 산화 세륨 입자가 유체의 흐름을 타고 손실될 수 있는 가능성을 소거하기 위해 다음의 논리를 이용하였다. 유체의 흐름 속에 있는 구형의 입자는 그 흐름이 층류 (laminar flow)일 때 스토크스 법칙 (Stokes' law)에 따른다. 층류 속 입자에 적용되는 종단 속도 (terminal velocity, v)는 다음 식에 의해 결정된다[99].

$$v = \frac{2(\rho_p - \rho_f)}{9\mu}gr^2 \quad (3-1)$$

여기서 ρ_p 는 입자의 밀도, ρ_f 는 유체의 밀도, μ 는 유체의 점성도, g 는 중력 가속도, r 은 입자의 반지름이다. $\rho_p > \rho_f$ 이면 입자가 가라앉는 방향으로 중단 속도의 방향이 결정된다. 산화 세륨의 밀도는 7.215 g/mL로 15 °C에서의 액체 이산화탄소 밀도인 0.9298 g/mL보다 훨씬 크다. 따라서, 흐름식 세정 공정이 층류로 이루어지도록 운전하면 입자 손실을 방지할 수 있다고 판단되었다.

본 연구에서는 고압 이산화탄소의 연속식 흐름을 이용한 산화 세륨 분산액의 후처리 공정을 최적화 한 뒤, 그 결과를 평가하였다. 이를 통해, 산화 세륨 분산액의 후처리 공정을 수행하는데 있어서 폐 유기 용매가 다량 발생하는 기존의 세정 공정과 시간이 많이 소요되는 기존의 건조 공정과 비교하여 친환경성과 경제성 측면에서 공정을 개선하고자 하였다.

compound	solubility, wt %	
	25° C, 2500 psi	32 °C, 2500 psi
benzoic acid	0.4	
decanoic acid	miscible	miscible
2,6-dihydroxybenzoic acid	0.03	
2,6-dinitrophenol	0.9	1.0
2,6-dinitrotoluene	5.9	
di(<i>o</i> -xylyl)ethane		17.9
ethyldodecanoate	miscible	miscible
2-fluorophenol	miscible	miscible
<i>o</i> -methoxyphenol		21.1
1,4-benzenediol	insoluble	insoluble
(<i>Z</i>)-butenedioic acid	0.04	
2-methyl-3-hexanol	miscible	miscible
2,2-dimethylpropanoic acid	miscible	miscible
2-nitroacetophenone		12.9
2-nitrobenzaldehyde	miscible	miscible
<i>o</i> -nitrophenol	miscible	miscible
<i>p</i> -nitrophenol		0.2
pyrrole	miscible ^a	miscible ^a
pyrrolidine		salted out
2,6,10,14-tetramethylpentadecane	miscible	miscible
2,4,4-trimethyl-1-pentanol	miscible	miscible

그림 3-1. 고압 이산화탄소에 대한 유기물의 용해도 [98]

3. 2. 실험 및 분석

3. 2. 1. 시약 및 재료

산화 세륨의 초임계 수열 합성에 이용될 전구체로써 수산화 세륨(IV) (cerium hydroxide, $\text{Ce}(\text{OH})_4$, Sigma-Aldrich)이 사용되었고 입자 성장을 억제할 리간드로 데칸산 (decanoic acid, $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COOH}$, $\geq 98\%$, Sigma-Aldrich)을 사용하였으며, 탈염 처리된 증류수 (deionized water)를 용매로 사용하였다. 분산 및 세정 용매로 높은 데칸산의 용해도를 보이는 n-헥산 (n-hexane, C_6H_{14} , $\geq 96\%$, Samchun Pure Chemical Ltd.)을 사용하였다[100]. 기존 세정 및 건조 공정을 대체할 공정의 용매로 이산화탄소 (carbon dioxide, CO_2 , $\geq 99.9\%$, Hyupshin Gas Ltd.)를 사용하였다.

ACID	GRAMS OF ACID PER 100 GRAMS OF HEXANE								
	-20.0°	-10.0°	0.0°	10.0°	20.0°	30.0°	40.0°	50.0°	60.0°
Caprylic.....	14.7	42.5	136	2600	∞	∞	∞	∞	∞
Nonylic.....	25.2	74.7	249	640	∞	∞	∞	∞	∞
Capric.....	2.1	6.7	23.8	81.2	290	5150	∞	∞	∞
Lauric.....	0.2	1.5	4.9	14.7	47.7	193	1440	∞	∞
Myristic.....	—	0.1	1.2	4.1	11.9	41.8	198	1650	∞
Pentadecylic.....	—	—	0.5	2.9	14.0	60.2	289	2950	∞
Palmitic.....	—	—	—	0.5	3.1	14.5	62.4	239	2280
Heptadecylic.....	—	—	—	0.2	2.9	17.4	73.0	300	7600
Stearic.....	—	—	—	—	0.5	4.3	19.0	79.2	303

그림 3-2. n-헥산에 대한 여러가지 지방산의 용해도 (capric acid = decanoic acid) [100]

3. 2. 2. 실험 장치

(가) 고압용 회분식 반응기와 용융 염조

산화 세륨 나노입자를 초임계 수열 합성을 통해 제조하기 위해 SUS316 재질로 만들어진 23 mL 부피의 회분식 반응기 (batch reactor)를 이용하였다. 물의 임계점인 374 °C 이상의 온도 조건을 만족시키기 위해 용융 염조 (salt bath)를 이용하였다. 용융 염조는 질산 나트륨 (sodium nitrate, NaNO_3), 질산 칼륨 (potassium nitrate, KNO_3), 질산 칼슘 (Calcium nitrate, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$)를 46 : 24 : 30의 무게 비로 혼합한 염을 사용하였다.

(나) 초임계 건조기

초임계 수열 합성을 통해 제조된 산화 세륨 나노입자의 유기 용매에의 분산액을 액체 이산화탄소로 세정을 하고 용매 치환을 한 뒤 이산화탄소의 초임계 건조를 하기 위해 그림 3-4의 초임계 건조기를 설계하여 사용하였다. 초임계 건조기는 SUS316 재질의 고압 셀, 고압 셀의 온도를 조절할 수 있는 항온 수조와 예열기, 항온 수조의 온도를 제어하는 순환기, 고압 펌프, 펌프에서의 캐비테이션 (cavitation) 발생 방지를 위해 이산화탄소를 냉각해주는 순환기, 압력 제어를 위한 후방 압력 조절기로 구성되어 있다. 고압 셀의 내부 부피는 6 mL이며, 내부를 강화유리로 만들어진 창을 통해 내부를 관찰할 수 있도록 하였다.

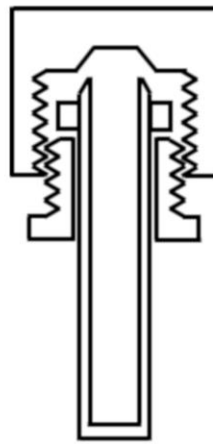
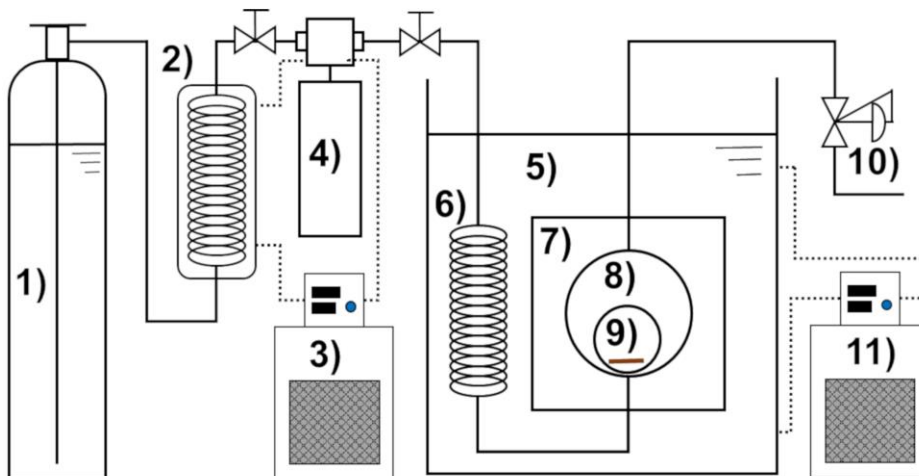


그림 3-3. 용융 염조와 회분식 반응기



- | | |
|-----------------------------|-----------------------------|
| 1) CO ₂ cylinder | 7) High pressure cell |
| 2) Pre-cooler | 8) View window |
| 3) Cooling circulator | 9) TEM grid on metal filter |
| 4) CO ₂ pump | 10) Back pressure regulator |
| 5) Water bath | 11) Heating circulator |
| 6) Pre-heater | |

그림 3-4. 초임계 건조기의 도식

3. 2. 3. 실험 방법

초임계 수열 합성을 통해 얻어진 산화 세륨 나노입자 분산액을 일반적인 세정 및 건조 방법과 고압 이산화탄소를 이용한 세정 및 건조 방법으로 나누어 수행하였다. 각 방법의 구체적인 절차는 다음과 같다.

(가) 초임계 수열 합성

23 mL의 회분식 반응기에 수산화 세륨 0.236 g, 데칸산 1.6 g, 탈염 처리된 증류수 9.75 g을 넣어 준다. 회분식 반응기를 용융 염조에 넣어 400 °C로 가열해준다. 해당 조건에서의 초임계수는 370 bar가 된다. 상온에서 400 °C로 가열되는 시간은 대략 100 초 정도가 걸린다. 가열이 되는 시간을 포함하여 10 분 동안 분당 120 회의 횡수로 흔들며 준다. 10 분이 지난 뒤, 상온의 수조에 10초 간 담궈 급랭(quenching)을 시킨다. 그리고, 15 분간 상온의 물을 흘려주어 회분식 반응기를 완전히 상온으로 만들어 준다. 회분식 반응기를 열어 물, 표면 개질 된 산화 세륨 (surface modified CeO₂), 잔류 데칸산을 회수하고 n-헥산을 이용하여 반응기에 남아있는 잔류 샘플을 마저 회수한다. 회수된 샘플은 물 층과 n-헥산 층으로 나뉘어 되는데 타겟 물질인 표면 개질 된 산화 세륨이 n-헥산 층에 분산되므로 유기 용매에 분산된 상태의 산화 세륨 나노입자를 쉽게 분리해낼 수 있다. 최종적으로 n-헥산, 분산된 산화 세륨 나노입자, 용해된 상태의 잔류 데칸산, 용해된 상태의 미량의 물로 이루어진 분산액을 얻는다.

(나) 원심 분리와 유기 용매를 이용한 세정

n-헥산에 분산된 표면 개질 된 산화 세륨 나노입자는 매우 작은 입자 무게와 입자 표면의 데칸산의 소수성 부분과 n-헥산과의 상호 작용으로 인한 입자 안정화 효과로 인해 쉽게 침전되지 않는다. 따라서 원심 분리기 (centrifuge)를 이용하여 입자를 침전시켜 세정 용매인 n-헥산과 입자를 분리한다. 이것을 n-헥산과 원심 분리를 이용한 세정 (centrifugal washing with n-hexane)으로 부를 것이다. 원심 분리를 이용한 세정은 상온에서 8000 rpm의 속도로 20 분간 회전시켜 수행되었다. 20 분 뒤, n-헥산을 분리하여 버린 뒤, 새 n-헥산을 다시 넣어준 뒤 흔들어서 침전되어 있는 산화 세륨을 다시 분산시킨 다음, 위의 세정을 반복한다. 원심 분리를 이용한 세정을 총 5회 수행한 뒤, 최종적으로 n-헥산에 분산된 표면 개질 된 산화 세륨 나노입자를 얻는다.

(다) 액체 이산화탄소를 이용한 세정

산화 세륨 나노입자 분산액을 세정하는데 있어서 폐 유기 용매의 발생을 최소화 하기 위해 액체 이산화탄소를 지속적으로 흘려주어 잔류 데칸산을 제거하고 이 후 초임계 건조를 위해 이산화탄소로 분산 용매를 치환해주는 방법을 제시하였다. 이를 액체 이산화탄소를 이용한 연속식 흐름 세정 (continuous flow washing with liquid CO₂)으로 부를 것이다. 해당 공정은 두 가지 방법으로 이루어 졌다. 먼저, 푸리에 변환 적외분광법 (FT-IR, Fourier transform infrared spectroscopy) 분석을 위한 건조된 산화 세륨 나노입자 분말을 얻기 위한 방법을 설명할 것이다. 직경 1 cm, 0.45 μ m의 금속 필터에 산화 세륨 분산액을 넣어준 뒤, 금속 필터 바닥으로 n-헥산을 지속적으로 흡수하면서 금속 필터

바닥에 산화 세륨 입자들이 침전될 수 있도록 한다. 이 때, 주의할 점은 n-헥산이 완전히 증발되지 않도록 지속적으로 분산액을 천천히 공급해주는 것이다. 충분히 입자가 침전되었다고 판단되면 완전히 마르지 않을 정도로 n-헥산을 넣어준 뒤, 건조되기 전에 금속 필터를 초임계 건조기에 넣고 액체 이산화탄소를 도입하여 젖어있는 상태를 유지할 수 있도록 한다. 액체 이산화탄소는 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 냉각되어 고압 펌프를 통해 6.24 g/min 의 유량으로 주입된다. 이 때 발생하는 유체의 평균 선속도 (linear velocity)는 2 cm/min 이며, 해당 조건에서 레이놀즈 수 (Reynolds number)는 62로 충분히 작으므로, 공정은 층류로 진행된다. 주입된 이산화탄소는 $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 예열된 뒤 고압 셀로 150 bar 의 압력이 될 때까지 주입된다. $15\text{ }^{\circ}\text{C}$, 150 bar 의 액체 이산화탄소를 일정 시간 동안 흘려주어 잔류 테칸산의 세정 및 이산화탄소로의 용매 치환을 수행한다. 다음으로는 투과 전자 현미경 (TEM, transmission electron microscope) 분석을 위한 세정 방법을 설명할 것이다. TEM 분석을 위해서는 TEM grid (graphene layer in 300 mesh Cu, Ted Pella Inc.) 에의 입자 침적 (deposition)을 통한 샘플 준비가 필요하다. 일반적으로 TEM grid에 입자를 침적 시키기 위해 입자가 분산된 분산액을 grid에 떨어뜨린 뒤 용매를 증발시킨다. 하지만, 위에서 설명한 방법으로 얻은 분말을 다시 분산매에 재분산 (re-dispersion)시켜 증발 건조를 하게 된다면 그것은 초임계 건조만의 효과를 보는 것이 아니게 된다. 따라서 추가적인 재분산 및 건조를 피할 수 있도록 TEM grid를 금속 필터 위에 올린 뒤 산화 세륨 분산액을 2 mL 넣어주어 TEM grid 위에 산화 세륨 나노입자가 침적될 수 있도록 한다. 마찬가지로 이산화탄소가 도입되기 전에 n-헥산이 완전히 증발되지 않도록 주의한다. 세정 공정의 온도, 압력, 유량, 시간 조건은 산화 세륨 분말을 얻기 위한 세정 법과 동일하다. 세정 공정이 끝난 후,

후술할 초임계 건조 방법으로 진행된다.

(라) 유기 용매의 증발 건조

n-헥산과 원심 분리를 통해 세정된 산화 세륨 분산액의 건조된 분말을 얻기 위해서 70 °C의 진공 오븐을 이용하여 24 시간 건조하였다. TEM 분석을 위해서 TEM grid에 입자를 침적 시킬 때는 희석된 분산액을 TEM grid에 3 방울 떨어뜨린 뒤 상온에서 24 시간 건조하였다.

(마) 초임계 이산화탄소 건조

액체 이산화탄소를 이용한 연속식 흐름 세정이 끝난 뒤, 초임계 건조기 내부의 유체는 이산화탄소로 치환된 상태가 된다. 이산화탄소의 도입을 중지하고 항온 수조의 온도를 50 °C로 올려준다. 50 °C에 도달한 뒤, 이산화탄소를 10 분 동안 흘려준다. 그 후, 이산화탄소의 도입을 중지하고 온도가 급격히 떨어지지 않도록 주의하면서 이산화탄소를 외부로 천천히 방출하여 감압한다. 상압으로 떨어지면 샘플을 회수한다.

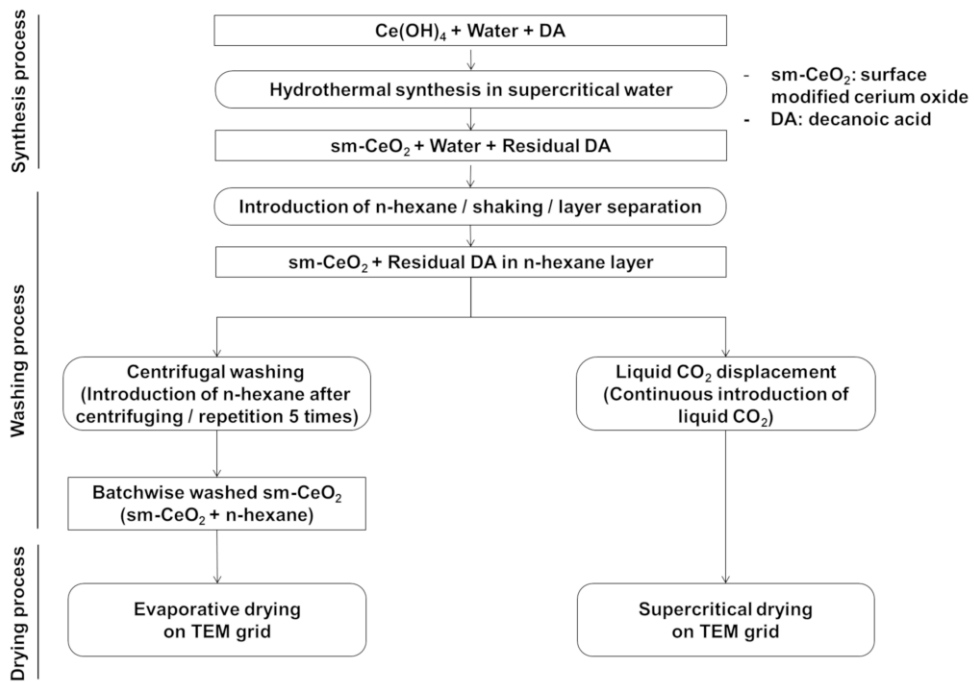


그림 3-5. 고압 이산화탄소를 이용한 후처리 공정 경로와 기존의 후처리
공정과의 비교를 위한 실험의 도식도

표 3-1. 고압 이산화탄소를 이용한 세정 및 건조 공정의 최적화를 위한
여러가지 이산화탄소 흐름 시간 조건

	Flowing time of liquid CO ₂ (min)	Flowing time of supercritical CO ₂ (min)
10 min / 10 min	10	10
15 min / 10 min	15	
30 min / 10 min	30	
60 min / 10 min	60	

3. 2. 4. 분석

초임계 수열 합성을 통해 제조된 입자가 산화 세륨인지 확인하기 위해 기존의 세정 및 건조를 통해 얻어진 분말의 X-선 분말 회절 분석기 (PXRD, powder X-ray diffractometry, D/Max-3C, Rigaku, Japan) 분석을 수행하였다. $1^{\circ}/\text{min}$ 의 속도로 10° 에서 90° 까지 각도를 조절하며 분석을 수행하였으며 얻어진 피크 강도 (peak intensity)를 산화 세륨의 레퍼런스 데이터인 JCPDS Card No. 34-0394와 비교하였다.

그리고 액체 이산화탄소를 이용한 세정 및 이산화탄소의 초임계 건조를 통해 얻어진 샘플이 제대로 세정 되었는지 여부를 확인하기 위해 푸리에 변환 적외분광기 (FT-IR, Fourier transform infrared spectroscopy, FT/IR-680 plus, Jasco, UK)를 이용하였다. 건조된 분말을 브롬화 칼륨 (potassium bromide, KBr)과 혼합한 뒤 펠릿 (pellet)을 만들어 1 cm^{-1} 의 해상도로 분석하였다.

또한, 기존의 세정 및 건조 공정으로 얻어진 산화 세륨 나노입자와 고압 이산화탄소를 이용한 세정 및 건조 공정으로 얻어진 나노입자와 비교하기 위해 고해상도 투과 전자 현미경 (High resolution transmission electron microscope, JEM-3010, JEOL Ltd., Japan)을 이용하였다. 전자 빔의 출력은 300 kV였다.

3. 3. 결과 및 고찰

3. 3. 1. 산화 세륨 나노입자의 초임계 수열 합성

세정 및 건조 공정에 사용할 산화 세륨 나노입자의 분산액이 정상적으로 합성 되었는지를 확인하기 위해 샘플 분말을 PXRD를 통해 분석하고 산화 세륨의 레퍼런스 데이터와 비교하였다. 그 결과 28.6 °에서 (1 1 1), 33.1 °에서 (2 0 0), 47.5 °에서 (2 2 0), 56.3 °에서 (3 1 1), 59.1 °에서 (2 2 2), 69.4 °에서 (4 0 0), 76.7 °에서 (3 3 1), 79.1 °에서 (4 2 0), 88.4 °에서 (4 2 2)의 피크가 관찰되었으며 피크 위치와 강도가 산화 세륨의 레퍼런스 데이터와 일치하는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 후속 연구에서 사용될 나노입자가 산화 세륨 임이 증명되었다.

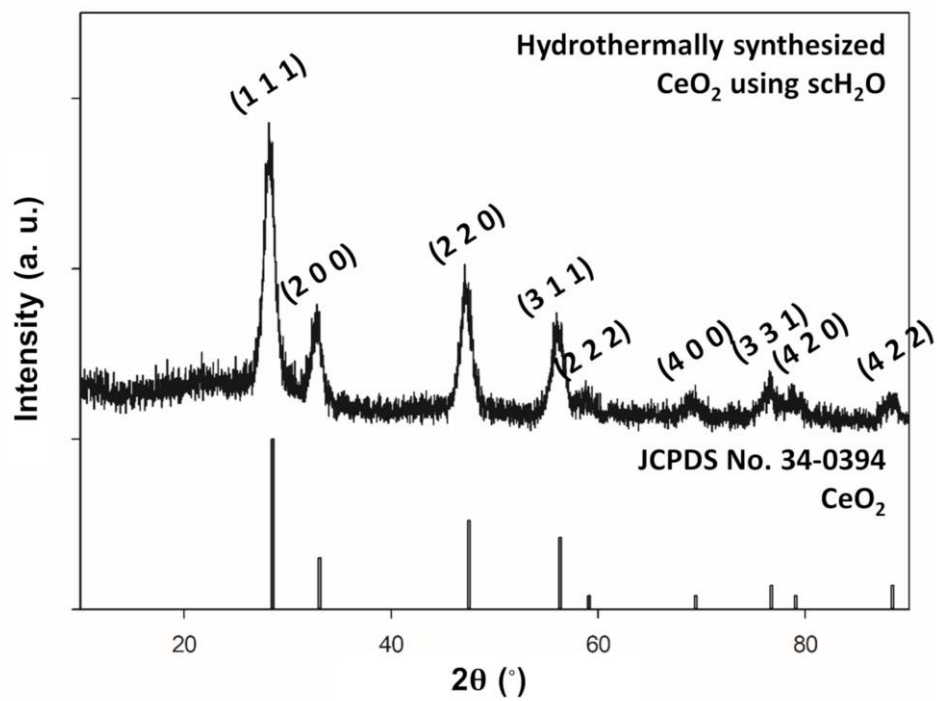


그림 3-6. 초임계 수열 합성된 산화 세륨의 X-선 분말 회절 분석 결과

3. 3. 2. 산화 세럼 분산액의 고압 이산화탄소를 이용한 후처리 공정의 통합

액체 이산화탄소를 이용한 연속식 흐름 세정을 할 때, 이산화탄소를 도입해주는 시간을 조절해가며 세정에 필요한 시간을 최적화하였다. 아무리 세정이 빠르게 된다고 하더라도 세정 이 후 초임계 건조를 위해서는 n-헥산이 이산화탄소로 전량에 가깝게 치환될 필요가 있다. 건조기 내에서 이산화탄소의 공간 시간 (space time)이 1 분이므로 n-헥산이 충분히 치환되었다고 판단될 수 있는 10 분부터 이산화탄소를 도입해주는 시간을 늘려가면서 최적화를 수행하였다.

그림 3-7의 FT-IR 결과를 보면 1699 cm^{-1} 에서 나타나는 잔류 테칸산에 있는 COOH 그룹의 C=O 결합의 신축 진동 (stretching vibration) 피크가 액체 이산화탄소를 도입해주는 시간이 15 분을 넘어갈 때부터 더 이상 관찰되지 않는 것을 확인할 수 있었다. 하지만 산화 세럼 분산액의 물 층으로부터 분리 과정 중 n-헥산에 미량 혼합된 물의 가위질 진동 (scissoring vibration) 피크 (1628 cm^{-1})가 사라지는데 더 오랜 시간이 걸리는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 액체 이산화탄소가 유기물은 잘 녹이더라도 물과 같은 극성 물질은 거의 녹이지 못해 미량의 물이라도 제거에 오랜 시간이 걸렸기 때문이다. 30 분 이상의 액체 이산화탄소 도입 시간을 주었을 때, 물의 피크도 거의 사라져 초임계 건조를 수행할 준비가 되는 것을 FT-IR 결과로부터 확인할 수 있었다. 결과적으로 고압 이산화탄소를 이용한 산화 세럼 분산액의 후처리 공정을 수행할 경우, 항온 수조의 온도를 올리는 시간을 포함하여 약 1시간 정도의 공정 시간이면 폐 유기 용매의 발생을 최소화하면서 기존 후처리 공정에 비해 훨씬 빠르게 공정을

종료할 수 있었다.

한편, 고압 이산화탄소를 이용한 후처리 공정으로 얻어진 산화 세륨 나노입자가 기존 후처리 공정으로 얻어진 산화 세륨 나노입자와 같음을 보이려는 목적으로 HR-TEM으로 나노입자를 관찰하였다. 그림 3-8의 기존 후처리 공정으로 입자가 침적된 TEM grid를 준비하였을 때는 선행 연구에서 보고되는 입방체 형태의 입자가 관찰되었다[29]. 하지만 고압 이산화탄소를 이용한 후처리 공정으로 입자가 침적된 TEM grid를 준비하였을 때는 더 작고 구형 형태의 입자가 관찰되었다. 이것은 마치 선행 연구에서 보고된, 본 연구에서 사용한 리간드 / 전구체 농도보다 훨씬 높은 농도로 합성을 수행하였을 때 얻어지는 작고 구형 형태의 입자와 비슷하였다[29]. 몇 번의 동일한 실험을 수행하여도 같은 결과가 관찰되었기에 후처리 공정 중에 크기, 형태 별 입자의 분리가 일어났거나 입자의 성장이 일어났을 것이라는 가설을 세우고 더 세부적인 실험을 설계하여 연구를 진행하였다.

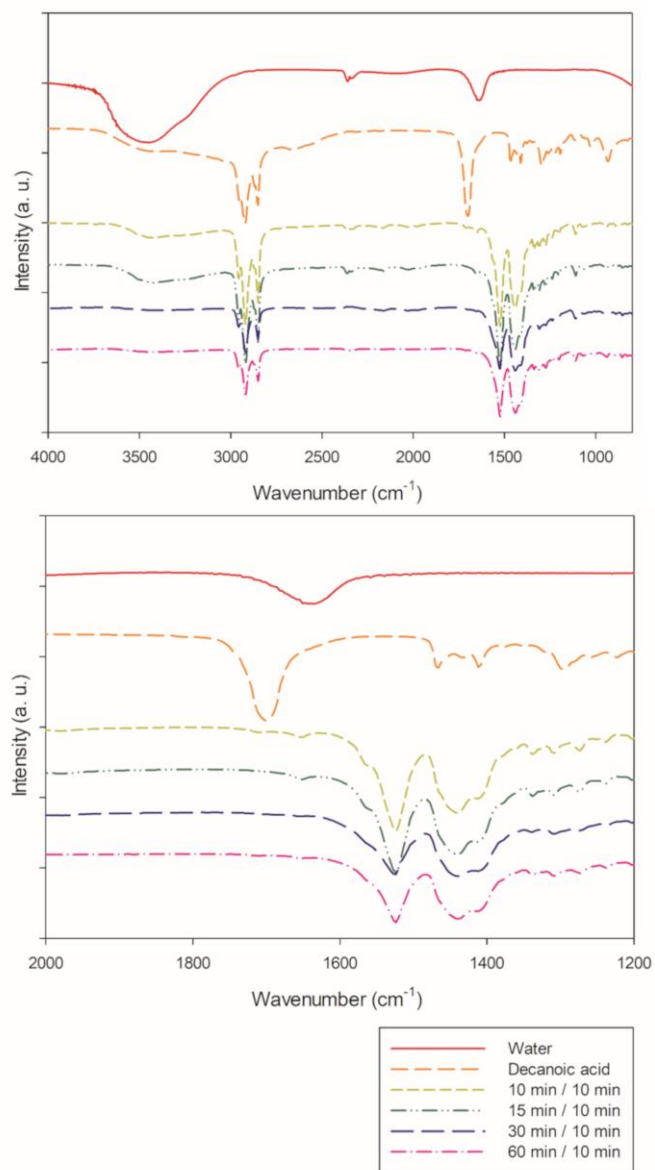
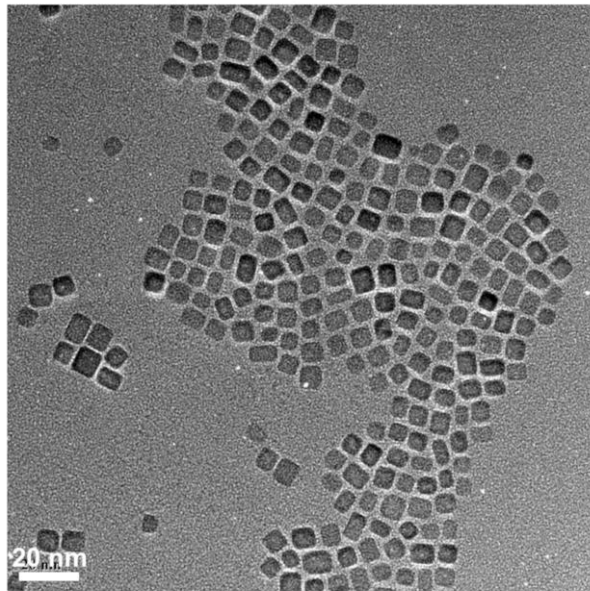


그림 3-7. 실험 조건 별 고압 이산화탄소를 이용한 산화 세류 분산액의 후처리 공정을 통해 얻은 건조물의 FT-IR 분석 결과

Evaporative drying of n-hexane



Supercritical drying of liquid CO₂
with TEM grid in high pressure cell

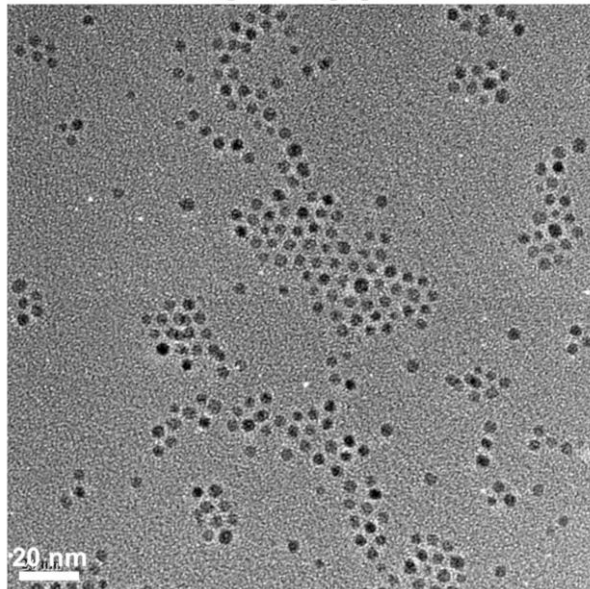


그림 3-8. 기존 후처리 공정 및 고압 이산화탄소를 이용한 후처리
공정으로 처리된 산화 세륨 나노입자의 HR-TEM 이미지

4. 산화 세륨 나노입자 분산액의 후처리 공정 조건에 따른 입자 성장 비교

4. 1. 서론 및 연구 목표

3장에서 단일 배치에서 얻어진 산화 세륨 분산액을 기존 후처리 공정을 수행하느냐 새로 제시한 고압 이산화탄소를 이용한 후처리 공정을 수행하느냐에 따라 HR-TEM에서 관찰되는 입자의 크기 및 형태가 달라지는 것을 확인하였다. 입자의 크기 및 형태는 나노입자 연구에 있어서 굉장히 중요한 요소이고 많은 연구자들은 TEM 이미지를 관찰하여 합성된 입자의 물성에 대해 논의한다. 산화 세륨은 일반적으로 상온에서 굉장히 안정하여 용매에 거의 녹지 않는 것으로 알려져 있다. 지금까지의 연구에서는 세정 및 건조와 같은 후처리 공정이 상온에 가까운 온도에서 수행된다는 점에서 합성된 입자에 거의 영향을 주지 않을 것이라는 전제하에 후처리 공정의 영향을 고려하지 않았다. 하지만 3장의 결과와 같이 후처리 공정이 달라질 때, TEM에서 관찰되는 결과가 달라진다면 지금까지 합성 조건에 따른 나노입자의 크기 및 형태 제어에 관한 연구에 대한 신뢰성이 크게 무너질 수 있다. 사실, 산화 세륨과 같은 무기 입자에 있어서는 후처리 공정의 영향이 거의 고려되지 않아왔지만, 세포 및 단백질과 같은 유기물에 있어서는 전자 현미경을 이용한 분석을 수행할 때 후처리 공정 중 건조 방법이 대상 물질에 큰 영향을 줄 수 있으며 이를 극복하기 위한 방법으로 동결 건조[101-103], 초임계 건조[104-106] 등이 사용될 수 있음이 보고되어 왔다. 이에 본 연구에서는 산화 세륨 나노입자도 후처리 공정의 방법에 따라서 최종적으로 관찰하는 입자가 달라질 수 있다는 가능성을 염두에 두고

이를 증명할 수 있도록 실험을 설계하고 수행하는 목표를 수립하였다.

실험 설계에 앞서, 다른 결과가 관찰될 수 있는 경로는 두 가지로 나눌 수 있다. 첫 번째는 후처리 공정 중에 입자의 성장이 일어나는 것이고, 두 번째는 후처리 공정이 수행되면서 방법에 따라 입자가 크기, 형태 별로 분리가 되는 것이다. 본 연구에서는 두 가지 가능성을 모두 검토하여 각 영향을 분리하여 관찰할 수 있도록 실험을 설계하였다.

먼저, 입자가 성장했을 가능성은 입자 성장 이론에 입각하여 논의되어야 한다. 입자의 성장을 논의할 때 거론되는 이론은 LaMer mechanism[107,108], Ostwald ripening[109,110], Finke-Watzky two step mechanism[111,112], Coalescence / Oriented attachment[113,114], Intraparticle growth[115,116]이다. LaMer mechanism은 입자를 구성하는 단량체 (monomer)의 농도가 증가하다가 (그림 4-1(a)의 I) 과포화 상태로 진입하여 임계 농도에 도달하게 되면 폭발적으로 핵형성 (nucleation)이 일어난다 (그림 4-1(a)의 II). 단량체의 농도가 충분히 작아지면 용매에 있는 단량체가 핵형성을 하기보다는 이미 형성된 핵의 성장에 기여하게 된다(그림 4-1(a)의 III). Ostwald ripening 이론은 입자들이 노출된 환경이 동일한 상태에서 오직 입자의 곡률 (curvature)에 기반한 표면 에너지 차이로 인해 발생하는 입자의 성장을 설명한다. 급격한 곡률을 가질수록 그 표면 에너지가 커지게 되고 이는 해당 표면을 구성하는 단량체가 입자로부터 자유로워 지기 쉬운 상태, 즉, 용해되기 쉬운 상태가 되는 것을 의미한다(그림 4-2). 그 결과, 큰 곡률을 가지는 작은 입자는 빠르게 용해되어 상대적으로 작은 곡률을 가져 용해되기 어려운 큰 입자의 성장을 유발한다(그림 4-1(b)). Finke-Watzky two step mechanism 이론은 느린 속도로 핵 형성이 꾸준히 일어나면서, 동시에 형성된 핵의 표면에서 자가촉매적 성장이 빠르게 일어난다는

이론이다(그림 4-1(c)). Coalescence / oriented attachment 이론은 두 입자가 붙어서 입자가 성장한다는 이론으로 각 입자의 무작위 결정 면이 붙느냐 같은 결정 면들이 붙는가에 따라 coalescence와 oriented attachment로 분류한다(그림 4-1(d)). Intraparticle growth는 용매에 존재하는 단량체의 에너지와 입자 표면의 에너지가 거의 같아 외부로부터의 단량체 확산이 없는 상태에서 결정면의 표면 에너지 차이가 유일한 단량체 이동의 원동력 (driving force)일 경우에만 발생하는 매우 특수한 성장 이론이다 (그림 4-1(e)). 여기서 LaMer mechanism과 Finke-Watzky two step mechanism은 전구체로부터 입자의 단량체가 지속적으로 공급되는 상황에서 논의될 수 있는 이론이며, intraparticle growth 이론은 특수한 상황에서만 성립하므로, 본 연구에서 논의할 입자 성장에서 고려할 필요가 없다. 그리고, coalescence / oriented attachment 이론의 경우 발생할 때 한 쪽으로 길쭉한 비등방성 (anisotropic) 성장을 보이는 입자가 상당수 발생한다. 본 연구에서 관찰되는 입자의 대다수는 등방성 성장으로 형성된 것으로 보이는 입자이므로 해당 이론 역시 고려하지 않아도 된다고 판단된다. 따라서 본 연구에서 논의할 후처리 공정 중의 입자 성장은 Ostwald ripening 이론을 중심으로 진행할 것이다. Ostwald ripening을 관찰한 몇몇 선행 연구에 의하면 수 나노 크기의 미세한 입자의 용해는 고온 (750 ℃)에서는 수 초안에 이루어 지며[117], 심지어 물과 같은 용매가 없이 고온 (650 ℃)의 공기에 노출된 경우에도 수백 분안에 입자 분포도가 크게 그리고 넓게 바뀌는 것이 관찰되었다[118]. 하지만 상온에서의 연구는 아직까지 수행된 바가 없다.

한편, 후처리 공정의 방법론적 접근 차이로 인해 입자의 크기, 형태 별 분리가 일어났을 가능성을 고려해야 하는데, 특히, 기존의 후처리 공정은 유기 용매와 원심 분리를 이용한 회분식 (batchwise) 세정

공정을 이용하고 새로 제시한 고압 이산화탄소를 이용한 세정 공정은 흐름식으로 이루어진다는 점에서 큰 차이가 있었다. 이러한 점을 고려하기 위해 유기 용매를 이용하는 세정에 있어서도 추가적으로 흐름식 공정을 이용하여 수행하여 그 결과를 평가, 비교하였다.

본 연구에서는 위에서 언급한 후처리 공정 중 세정 공정의 차이에 의한 영향뿐만 아니라 건조에 의한 영향도 존재할 수 있다고 판단하였다. 이를 확인하기 위해 원심 분리 또는 연속식 흐름 세정 된 유기 용매에 분산된 산화 세륨 나노입자를 증발 건조가 아닌 초임계 건조를 수행하여 건조 방법에 의한 영향 또한 보고자 하였다.

이러한 후처리 공정의 방법 차이 외에도 세정 및 건조 과정 중에 사용되는 용매가 달라지면 분산되어 있는 나노입자에 다른 영향을 줄 수 있다는 점 또한 고려하였다. 이를 확인하기 위해서 유기 용매를 이용한 세정에 있어서 3 장에서 사용했던 n-헥산 외에 사이클로헥산 (cyclohexane, C_6H_{12}), 아세톤 (acetone, CH_3COCH_3), 에탄올 (ethyl alcohol, C_2H_5OH)을 사용하고 그 결과를 평가, 비교하였다.

모든 후처리 공정의 영향을 관찰하는 데 있어서 단일 배치 (batch)에서 얻어진 산화 세륨 분산액을 사용하는 점이 중요하다. 본 연구에서 산화 세륨 나노입자를 제조하기 위해 400 °C에서 초임계 수열 합성을 수행하다. 고온에서는 입자의 성장이 빠르게 일어나므로 [117], 초임계 수열 합성을 수행할 때 가열, 급랭 속도, 공정 시간의 미세한 차이로도 얻어진 입자의 크기 분포가 달라질 수 있다. 따라서, 합성에서 발생할 수 있는 변수를 소거하기 위해 단일 배치에서 얻어진 샘플을 다른 후처리 공정 방법으로 처리하여 그 결과를 비교해야 한다.

4 장에서의 연구 목표를 요약하면, 단일 배치에서 얻어진 산화 세륨 나노입자 분산액을 서로 다른 세 가지 세정 공정과 두 가지 건조 공정으로 조합된 총 여섯 가지 후처리 공정을 각각 수행한 뒤 그 결과를

비교하여 후처리 공정이 제조된 나노입자에 대해 후천적으로 어떠한 영향을 주는지 관찰하는 것이다. 더불어 후처리 공정에 사용되는 용매의 종류가 합성된 산화 세륨 나노입자에 어떠한 영향을 주는지 확인하고자 하였다.

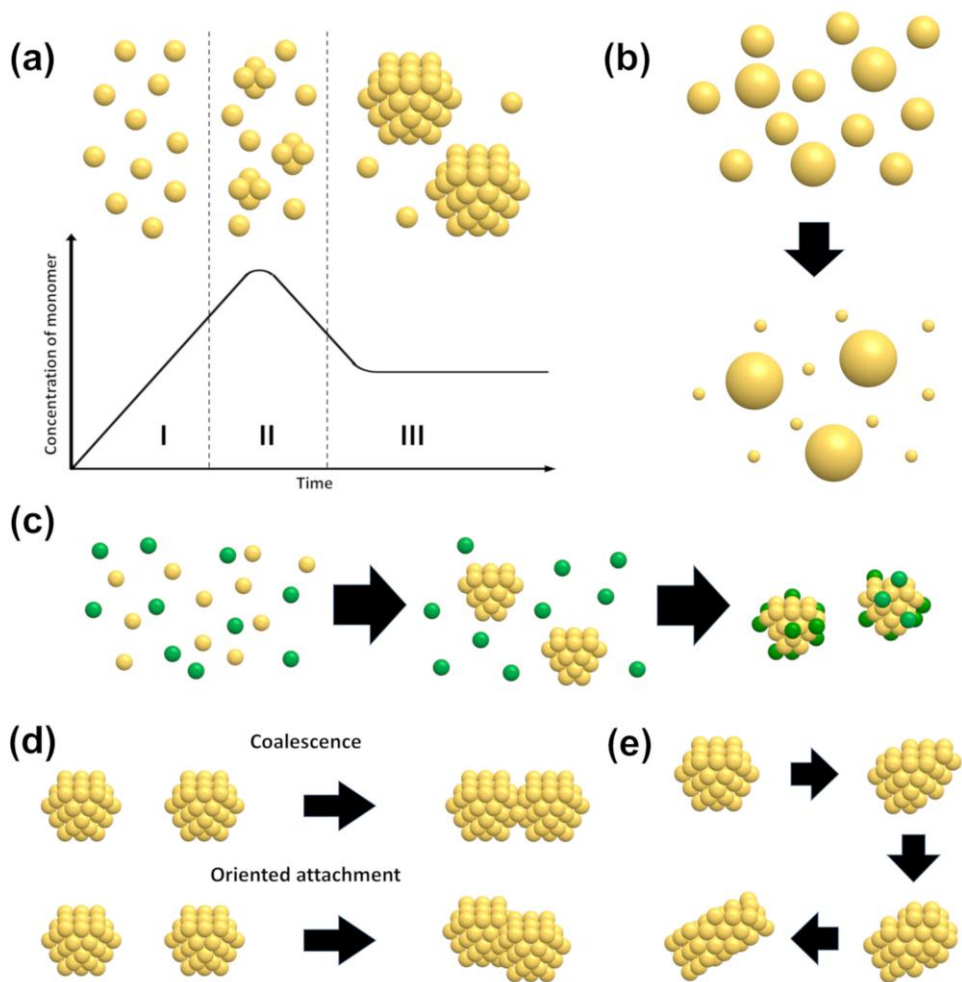


그림 4-1. 여러가지 입자 성장 이론; (a) LaMer mechanism, (b) Ostwald ripening, (c) Finke-Watzky two step mechanism, (d) Coalescence/Oriented attachment, (e) Intraparticle growth

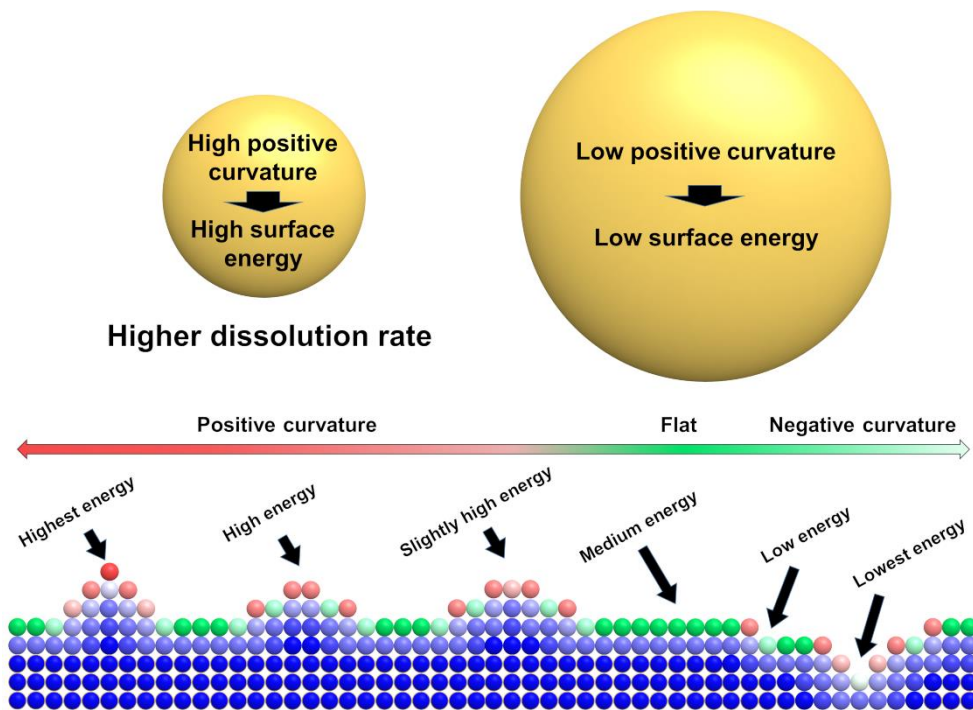


그림 4-2. Ostwald ripening의 원리

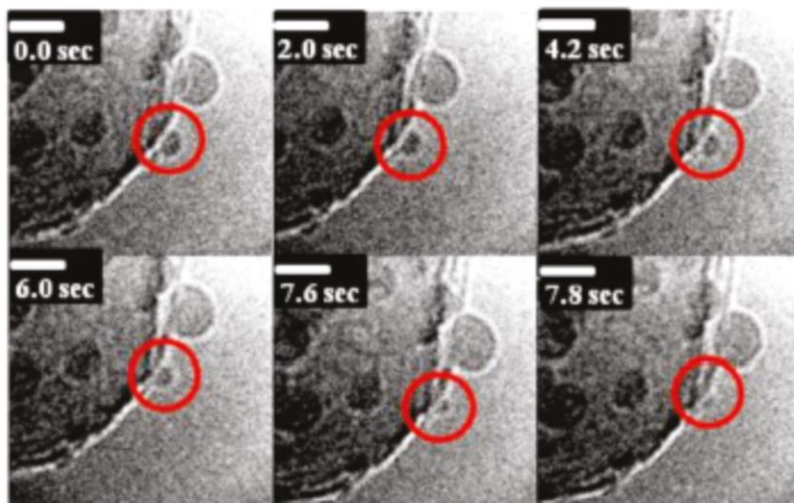


그림 4-3. MgAl₂O₄에 담지된 니켈 (Ni) 나노입자의 Ostwald ripening을 관찰한 시간 별 in situ TEM 이미지[117]

4. 2. 실험 및 분석

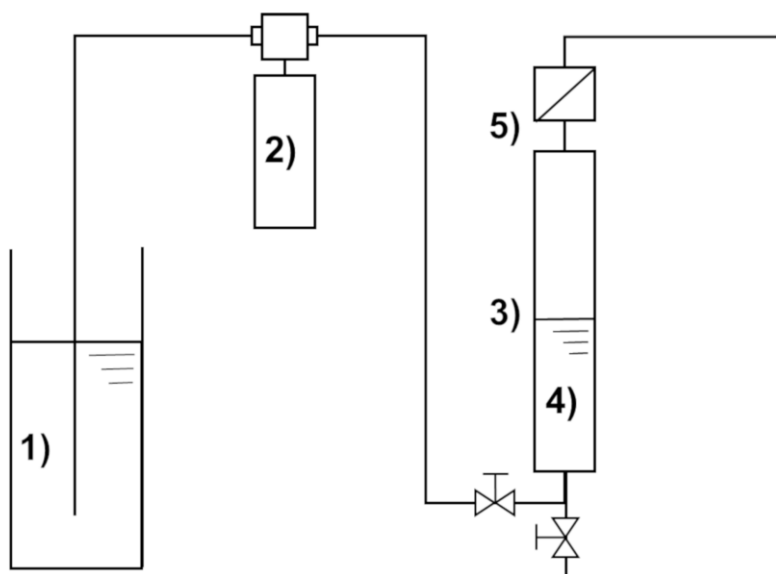
4. 2. 1. 시약 및 재료

산화 세륨 나노입자 합성을 위해 사용된 시약과 세정 및 건조에 사용된 용매는 3. 2. 1. 절과 동일하다.

유기 용매의 종류를 달리한 실험에서 사용된 사이클로헥산, 아세톤, 에탄올은 각각 99.0 %, 99.7%, 99.5 %의 순도였으며 삼전 순약 주식회사 (Samchun Pure Chemical Ltd.)에서 구매하였다.

4. 2. 2. 실험 장치

본 연구에서는 기존의 유기 용매를 이용한 세정은 회분식으로 이루어졌고 새로 제시한 고압 이산화탄소를 이용한 세정은 흐름식으로 이루어진 것이 입자의 크기 별 분리에 영향을 주었을 수도 있다는 가정을 하였다. 이를 확인해보기 위해 유기 용매를 흐름식으로 흘려주어 세정을 할 수 있도록 그림 4-4의 연속식 흐름 세정기 (continuous flow washing apparatus)를 설계하여 이용하였다. 세정기의 높이는 8.5 cm, 내부 부피는 11.2 mL이며, PTFE 멤브레인 필터 (0.45 μ m, PTFE, Millipore Ltd.)를 사용하였다.



- | | |
|-----------------|------------------------|
| 1) Solvent | 4) Retained dispersion |
| 2) Solvent pump | 5) Membrane filter |
| 3) Washing cell | |

그림 4-4. 연속식 흐름 세정기

4. 2. 3. 실험 방법

산화 세륨 나노입자의 제조 및 분산액의 준비, n-헥산과 원심 분리를 이용한 세정 및 증발 건조 방법은 3. 2. 3. 절에서 소개한 방법과 동일하게 진행하였다. 고압 이산화탄소를 이용한 세정 및 초임계 건조의 방법은 기본적으로 3. 2. 3. 절과 비슷하게 진행하되 최적화 실험 결과를 참고하여 다음의 조건으로 유량 및 온도를 제어하였다. 이산화탄소를 6.24 g/min의 유량으로 세정 및 건조가 종료될 때까지 멈추지 않고 도입한다. 미량의 물 까지 완전히 제거된 30분을 기준으로 항온 수조의 승온을 시작한 뒤 이 후 30분이 지난 뒤, 감압을 통해 초임계 건조를 수행한다. 후처리 공정을 시작한 뒤 약 45 분을 기준으로 초임계 상태 (31 °C, 150 bar)에 진입하고 60 분 기준으로 약 50 °C에 도달한다.

4. 2. 1. 절에서 설명하였듯이 방법론에 있어서 기존의 세정 방법을 고압 이산화탄소를 이용한 연속식 흐름 세정과 같게 해주기 위해, 후술할 유기 용매를 이용한 연속식 흐름 세정 (continuous flow washing with organic solvent) 방법을 통해 산화 세륨 분산액의 세정을 수행하였다.

본 연구에서는 원심 분리 또는 연속식 흐름 세정 된 유기 용매에 분산된 산화 세륨 나노입자를 증발 건조가 아닌 초임계 건조를 수행하여 건조 방법에 의한 영향 또한 보고자 하였다. 이 때, 유기 용매를 직접적으로 초임계 건조를 하기 위해서 각 유기 용매의 임계점 이상으로 온도를 올릴 필요가 있는데 n-헥산, 사이클로헥산, 아세톤, 에탄올의 임계 온도는 각각 234 °C, 281 °C, 235 °C, 243 °C로 높다. 온도가 높을수록 온도에 의한 나노 입자의 성장이 일어나기 쉬우므로 유기 용매의 직접적인 초임계 건조 결과와 이산화탄소의 초임계 건조 결과를

비교하는 것은 부적절하다. 따라서 유기 용매로 세정 된 산화 세럼 분산액을 초임계 건조할 때는 액체 이산화탄소로의 치환 공정을 수행한 뒤 이산화탄소의 초임계 건조를 수행하였다.

한편, 유기 용매의 증발 건조 외에 액체 이산화탄소의 증발 건조도 수행되어 건조 방법에 대한 영향을 관찰해보았다. 다음은 추가된 실험 방법의 구체적인 절차이다.

(가) 유기 용매와 연속식 흐름 공정을 이용한 세정

산화 세럼 분산액 (산화세럼 + 잔류 데칸산 + 유기 용매) 5 mL을 연속식 흐름 세정기에 넣어준 뒤 유기 용매를 도입한다. 이 때, 액체 이산화탄소의 연속식 흐름 세정 공정에서 유체의 선속도가 동일하게 되도록 유기 용매를 2.65 mL/min의 유량으로 도입하였다. 해당 조건에서 레이놀즈 수는 n-헥산, 사이클로헥산, 아세톤, 에탄올 순서로 10, 37, 11, 3으로 충분히 작으므로, 공정은 층류로 진행된다. 1 시간의 세정 시간 후 분산액을 회수하여 이 후 건조 공정을 수행한다.

(나) 액체 이산화탄소의 증발 건조

액체 이산화탄소의 증발 건조는 초임계 건조와 달리 항온 수조의 온도를 올리지 않은 상태 (15 °C)에서 감압을 통해 이루어졌다. 액체 이산화탄소를 이용한 세정 및 용매 치환이 끝난 후 초임계 건조 때와 달리 압력을 천천히 내리지 않고 후방 압력 조절기를 완전히 열어 즉시 상압에 노출시킨다. 초임계 건조와는 다르게 강화 유리 창을 통해 이산화탄소의 기액 평형이 생긴 것을 관찰할 수 있다. 상 전이 시 즉시 건조가 종료되는 초임계 건조와는 다르게 액체 이산화탄소가 기화되는

데 시간이 걸린다. 하지만 그 시간은 유기 용매의 증발 건조와 비교하였을 때 굉장히 짧은 시간에 이루어진다.

4. 2. 4. 분석

모든 후처리 공정을 거친 샘플은 3. 2. 4. 절에서 소개한 HR-TEM을 통해 이미지를 획득하였다.

획득한 이미지에서 관찰되는 입자의 크기 분포를 수치화 하기 위해 Image J를 이용하였다. Image J는 이미지를 명암과 같은 기준에 따라 처리할 수 있는 프로그램이다[119]. Image J의 애드온 (addon) 중 하나인 MorpholibJ는 이미지의 형태론적 구분 (morphological segmentation)이 가능하게 한다[120]. 본 연구에서는 입자에 해당하는 분할된 부분을 합하여 해당 입자의 면적을 얻는다. 그 후, 해당 면적은 구형 입자일 때의 직경으로 환산하는 방법을 통하여 이미지 내의 입자의 크기를 얻어내었다. 이미지 내의 입자들에 대해 모두 해당 작업을 하여 입자 크기 분포를 얻을 수 있었다. 얻어진 입자의 크기 분포에 대해 정규분포 (normal distribution)를 귀무가설 (null hypothesis)로 하는 카이 제곱 검정 (chi square test)을 실시하여 귀무가설이 받아들여질 경우에는 정규분포, 귀무가설이 기각될 경우에는 로그정규분포 (log normal distribution)을 분포의 히스토그램과 함께 도시하였다.

한편, 입자의 성장 여부를 판단할 수 있는 방법 중 하나로 입자의 형태론적 진화 (morphological evolution of particle)를 관찰하는 것이다. 이는 입자의 이미지 관찰 및 결정 격자를 관찰을 통해 확인할 수 있다. 분석에 사용된 HR-TEM의 해상도가 충분하지 못하여 입자의 결정 격자 관찰에 어려움이 있다. 따라서, 더 좋은 해상도 및 분해능을 제공하는 구면수차보정 투과 전자 현미경 (Cs-TEM, spherical aberration corrected transmission electron microscope, JEM-ARM200F, JEOL Ltd., Japan)을 이용하였다. 전자 빔의 출력은 200

kV였다. 얻어진 이미지에 대해 제한 시야 전자 회절 법 (selected area electron diffraction, SAED)를 통해 결정 격자 구조를 관찰하였다.

4. 3. 결과 및 고찰

4. 3. 1. 세정 및 건조에 따른 입자 성장 비교

단일 배치에서 얻어진 산화 세륨 나노입자 분산액을 다음의 총 여섯 가지 후처리 공정을 수행한 뒤 HR-TEM 분석을 통해 이미지를 얻었다. 해당 이미지들을 ImageJ를 이용하여 각각 분석, 입자의 크기 분포를 확인하였다. n-헥산과 원심 분리를 이용한 세정을 수행한 산화 세륨 분산액에 대해 기존의 증발 건조를 수행한 것 (Cen-ED)과 액체 이산화탄소로 용매 치환 후 초임계 건조를 한 것 (Cen-LCO₂-SCD), n-헥산과 연속식 흐름을 이용한 세정을 수행한 산화 세륨 분산액에 대해 기존의 증발 건조를 수행한 것 (Con-ED), 액체 이산화탄소로 용매 치환 후 초임계 건조한 것 (Con-LCO₂-SCD), 분산액을 액체 이산화탄소를 이용한 연속식 흐름 세정을 수행한 후 액체 이산화탄소의 증발 건조를 수행한 것 (LCO₂-ED)과 이산화탄소의 초임계 건조를 수행한 것 (LCO₂-SCD)에 대해 분석을 진행하여 그 결과를 그림 4-6에서 그림 4-11 및 표 4-1에 나타내었다. 결과는 놀랍게도 단일 배치에서 얻어진 분산액을 사용하였음에도 불구하고 여섯 가지 후처리 공정에 대해서 모두 다르게 관찰되었다.

우선, 3 장에서 관찰했던 입자 크기의 차이가 세정 공정이 회분식 / 흐름식 여부에 따른 영향에서 유발된 것인지를 검토해보았다. 기존의 세정 공정에서 이용된 원심력이 작은 입자들을 가라앉히기에 충분하지 않았을 수도 있었기 때문이다. 이를 확인해보기 위해 n-헥산과 연속식 흐름 공정을 이용한 세정을 수행한 뒤 그 결과를 액체 이산화탄소를 이용한 세정 결과와 비교하였다. 식 3-1에서 언급하였듯, 공정이 층류

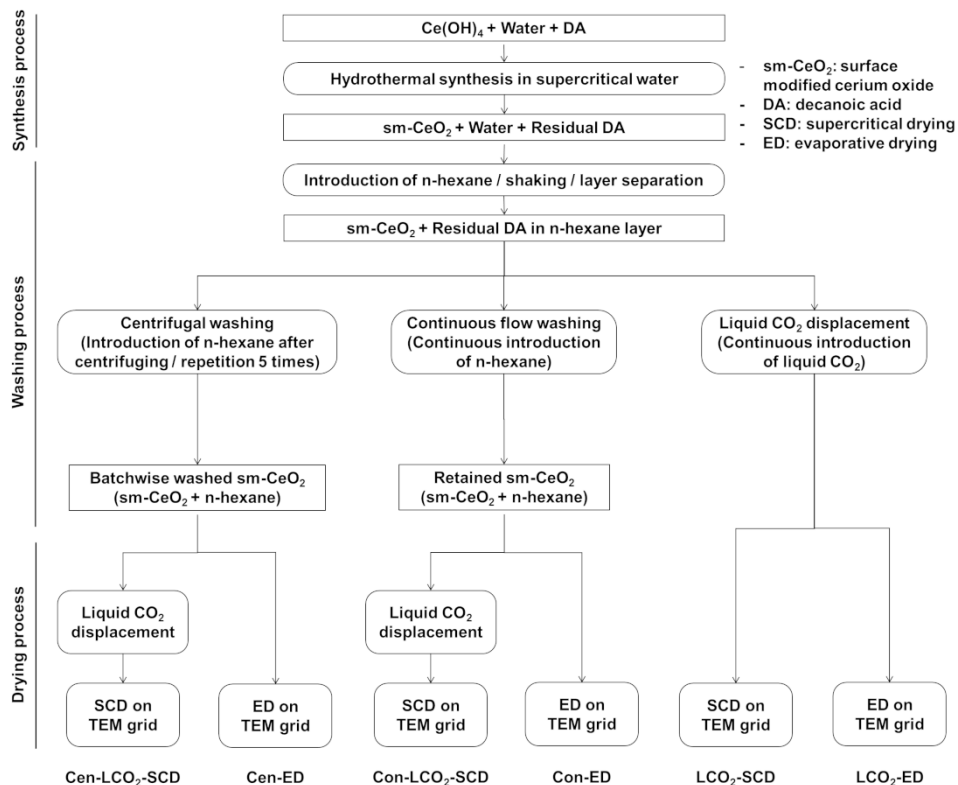


그림 4-5. 후처리 공정 방법에 따른 결과물의 차이를 관찰하기 위한 각 공정 경로를 나타낸 도식도

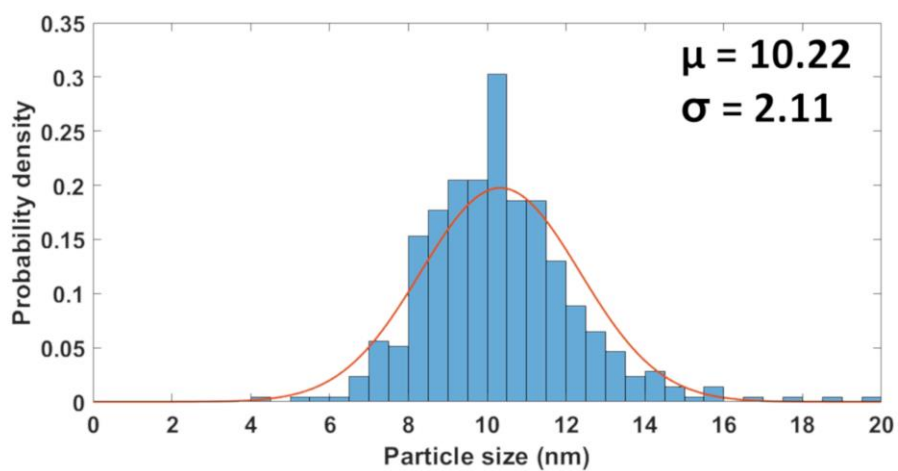
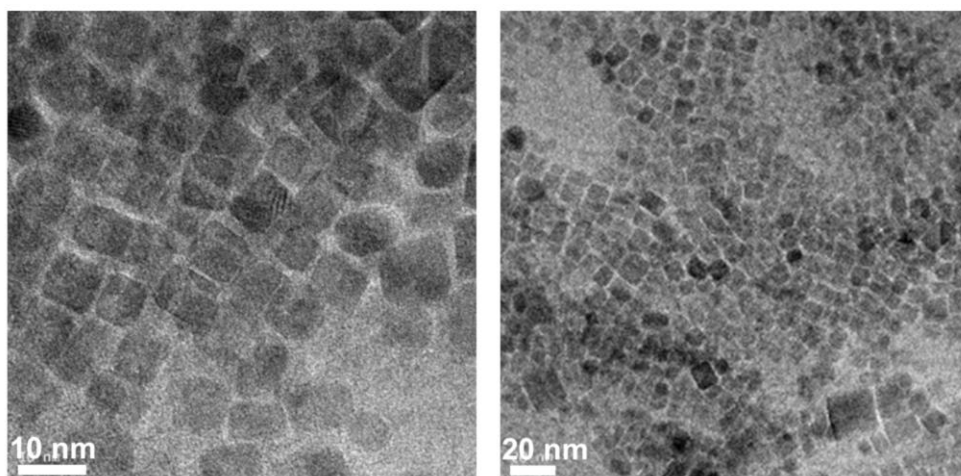


그림 4-6. n-헥산과 원심 분리를 이용한 세정 후 증발 건조한 (Cen-ED) 산화 세륨 나노입자의 HR-TEM 이미지, 입도 분포도, 평균 입도 및 표준편차

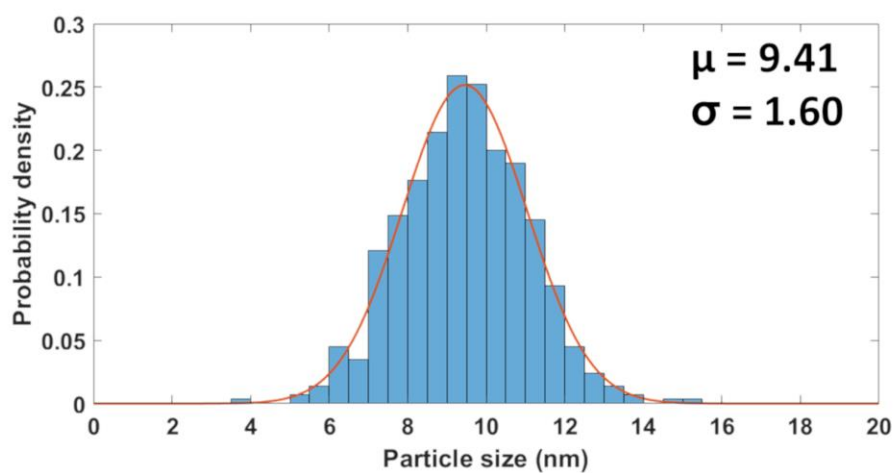
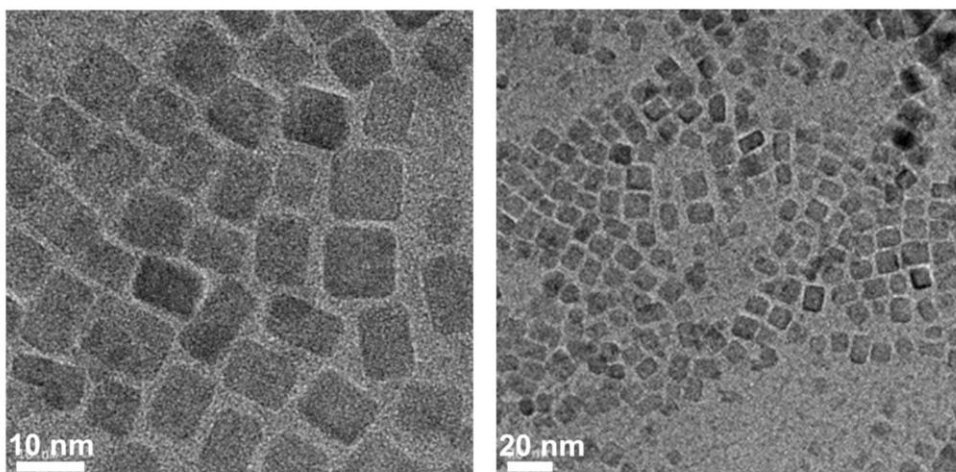


그림 4-7. n-헥산과 연속식 흐름 공정을 이용한 세정 후 증발 건조한 (Con-ED) 산화 세륨 나노입자의 HR-TEM 이미지, 입도 분포도, 평균 입도 및 표준편차

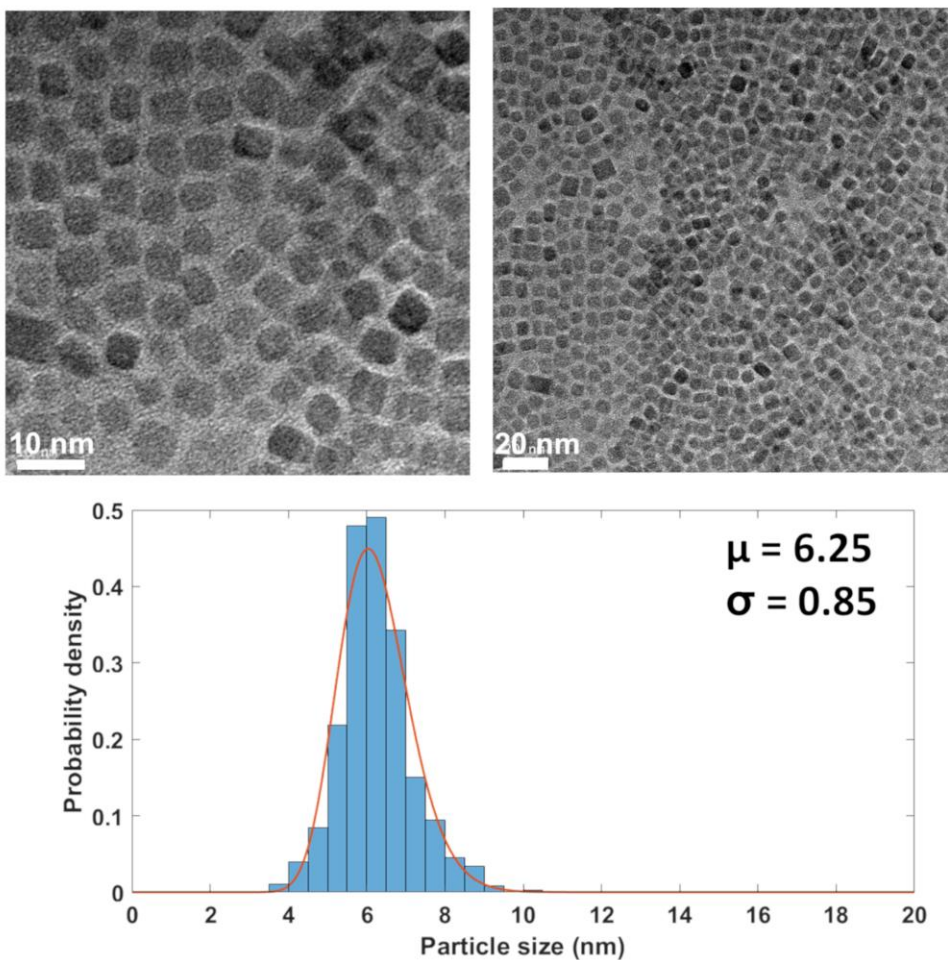


그림 4-8. 고압 이산화탄소와 연속식 흐름 공정을 이용한 세정 후 증발 건조한 (LCO₂-ED) 산화 세륨 나노입자의 HR-TEM 이미지, 입도 분포도, 평균 입도 및 표준편차

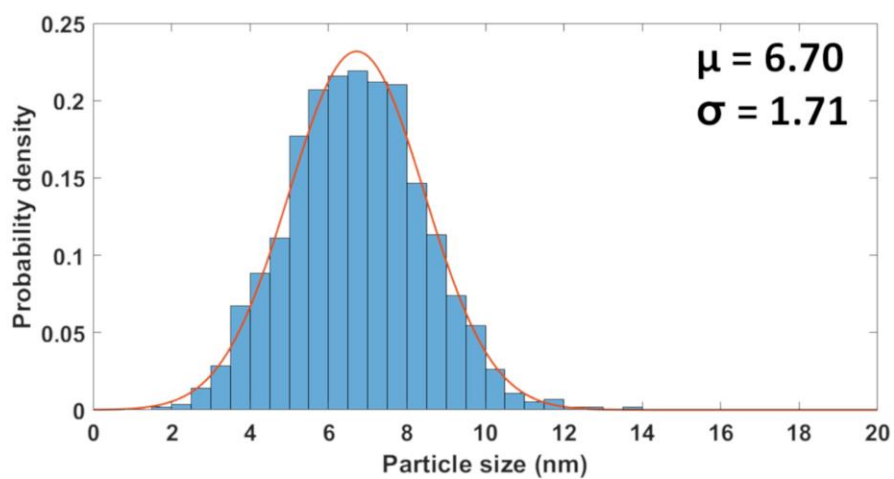
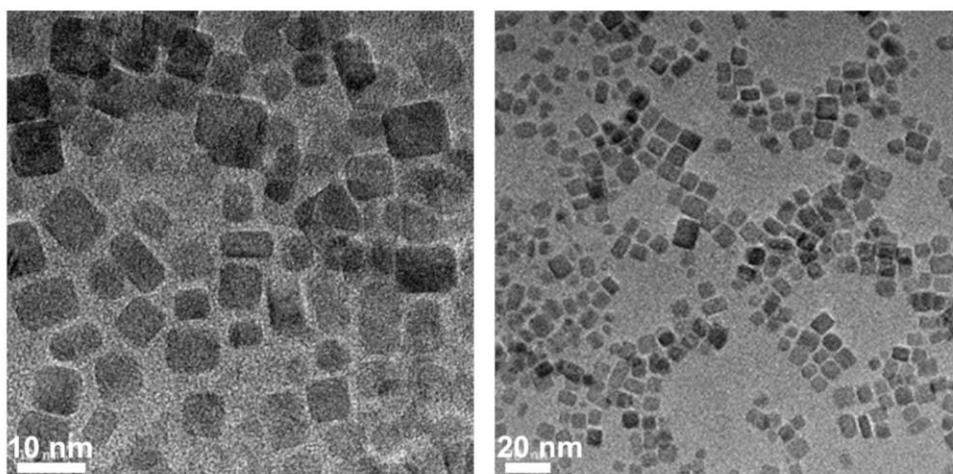


그림 4-9. n-헥산과 원심 분리를 이용한 세정 후 액체 이산화탄소로 용매 치환한 뒤 초임계 건조한 (Cen-LCO₂-SCD) 산화 세륨 나노입자의 HR-TEM 이미지, 입도 분포도, 평균 입도 및 표준편차

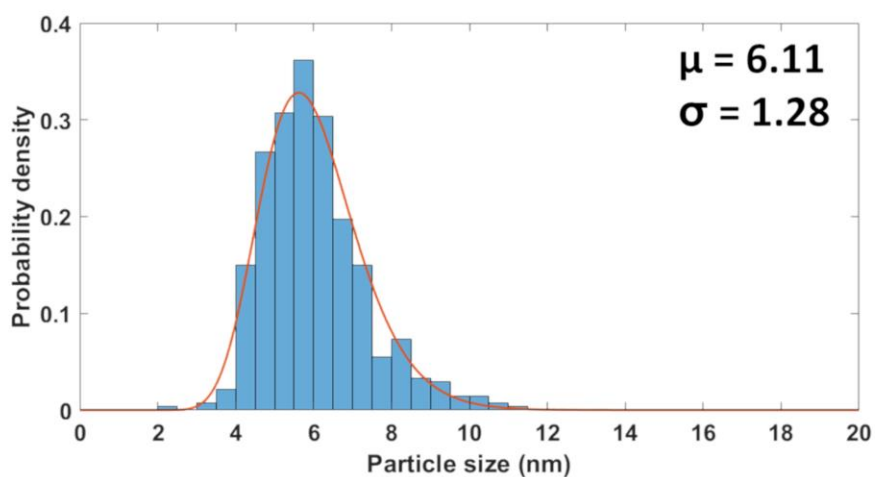
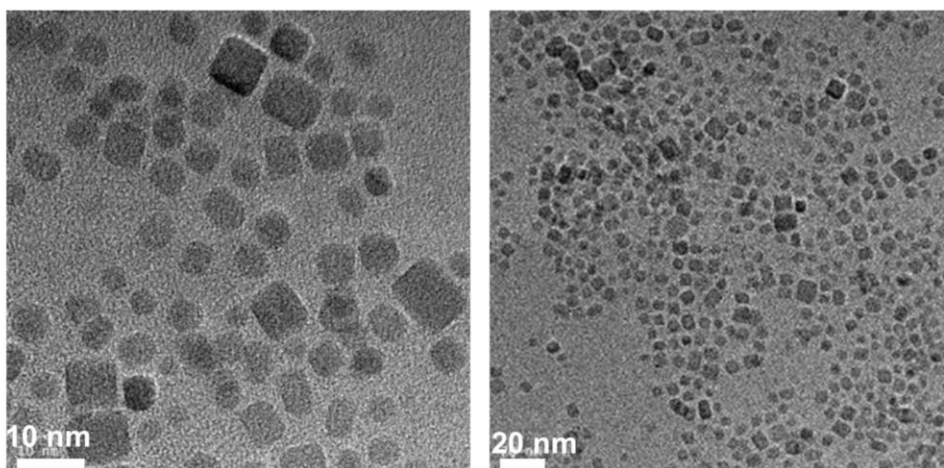


그림 4-10. n-헥산과 연속식 흐름 공정을 이용한 세정 후 액체 이산화탄소로 용매 치환한 뒤 초임계 건조한 (Con-LCO₂-SCD) 산화 세륨 나노입자의 HR-TEM 이미지, 입도 분포도, 평균 입도 및 표준편차

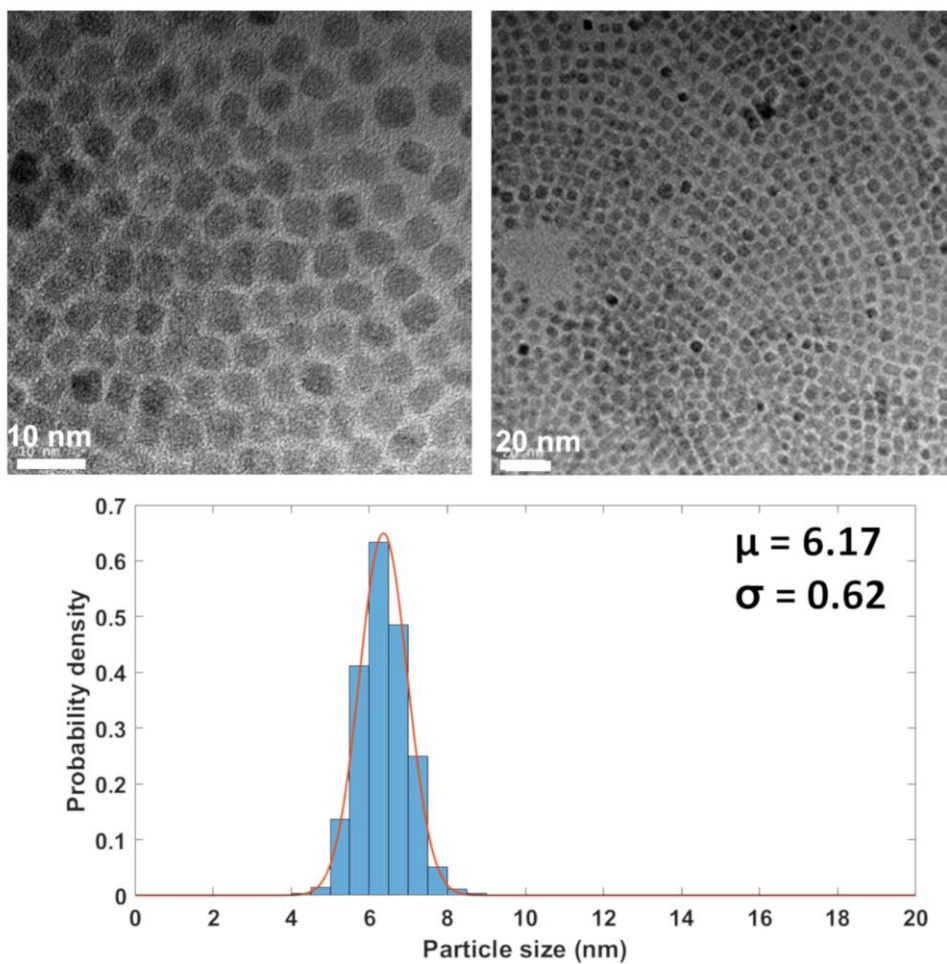


그림 4-11. 고압 이산화탄소와 연속식 흐름 공정을 이용한 세정 후 중발 건조한 (LOC₂-SCD) 산화 세륨 나노입자의 HR-TEM 이미지, 입도 분포도, 평균 입도 및 표준편차

표 4-1. 각 후처리 공정을 통해 얻어진 산화 세륨 나노입자의 크기 분포도에 대한 지표

Number	Method	Mean particle size (μ , nm)	Standard deviation (σ , nm)	μ_n/μ_6 (%)	σ_n/σ_6 (%)
1	Cen-ED	10.22	2.11	166	340
2	Con-ED	9.41	1.6	153	258
3	LCO ₂ -ED	6.25	0.85	101	137
4	Cen-LCO ₂ -SCD	6.7	1.71	109	276
5	Con-LCO ₂ -SCD	6.11	1.28	99	206
6	LCO ₂ -SCD	6.17	0.62	100	100

흐름으로 수행되면 입자와 유체의 밀도 차이에 의해 입자의 거동 방향이 결정된다. n-헥산을 포함한 대부분의 유기 용매는 산화 세륨의 밀도인 7.215 g/mL보다 크게 작으므로 ($\rho_{n\text{-hexane}} = 0.6606 \text{ g/mL}$) 층류 흐름 조건에서 액체 이산화탄소를 이용한 세정과 동등하게 입자 손실을 고려하지 않아도 된다. 해당 영향을 보기 위해 건조 공정이 동일하게 통제된 결과를 비교할 수 있다. 해당 비교를 그림 4-12에 나타내었다. 먼저, 건조 공정이 증발 건조로 통제된 실험 군을 비교한 결과인 그림 4-12(a)를 보면 n-헥산과 연속식 흐름 공정을 이용한 세정으로부터 얻은 입도 분포 ($\mu=9.41$, $\sigma=1.60$)는 원심 분리를 이용한 세정으로부터 얻은 입도 분포 ($\mu=10.22$, $\sigma=2.11$)보다 평균 크기 및 표준편차가 작긴 했지만, 액체 이산화탄소와 연속식 흐름 공정을 이용한 세정으로부터 얻은 입도 분포 ($\mu=6.25$, $\sigma=0.85$)와는 큰 차이를 보였다. 같은 연속식 흐름 공정을 사용하였더라도 입도 분포에서 큰 차이가 난 것이다. 게다가, 입자의 크기가 클수록 연속식 흐름 공정 내에서 더 큰 종단 속도를 가지므로 (식 3-1) 더 쉽게 침전되는데, 처음부터 분산액이 넓은 입도 분포를 가졌다면 액체 이산화탄소를 이용한 연속식 흐름 공정에서는 나머지 두 공정에서 발견되는 10 nm 이상의 입자가 관찰되지 않는다는 점을 설명할 수가 없다. 한편, 건조 공정이 초임계 건조로 통제된 실험 군을 비교한 결과인 그림 4-12(b)를 보면 n-헥산을 이용한 두 공정에서 얻어진 입도 분포에서는 액체 이산화탄소를 이용한 공정에서 얻어진 입도 분포보다 더 큰 크기의 입자와 더 작은 크기의 입자가 혼재되어 관찰되었다. 이러한 결과들은 기존의 원심 분리를 이용한 세정 과정 중에서 작은 입자들이 침전되지 않고 소실되었을 수 있다는 가정에 정면으로 배치된다. 오히려 원심 분리를 이용하든 연속식 흐름 공정을 이용하든 입자의 크기 별 분리의 가능성을 배제하는 것이 합리적이다.

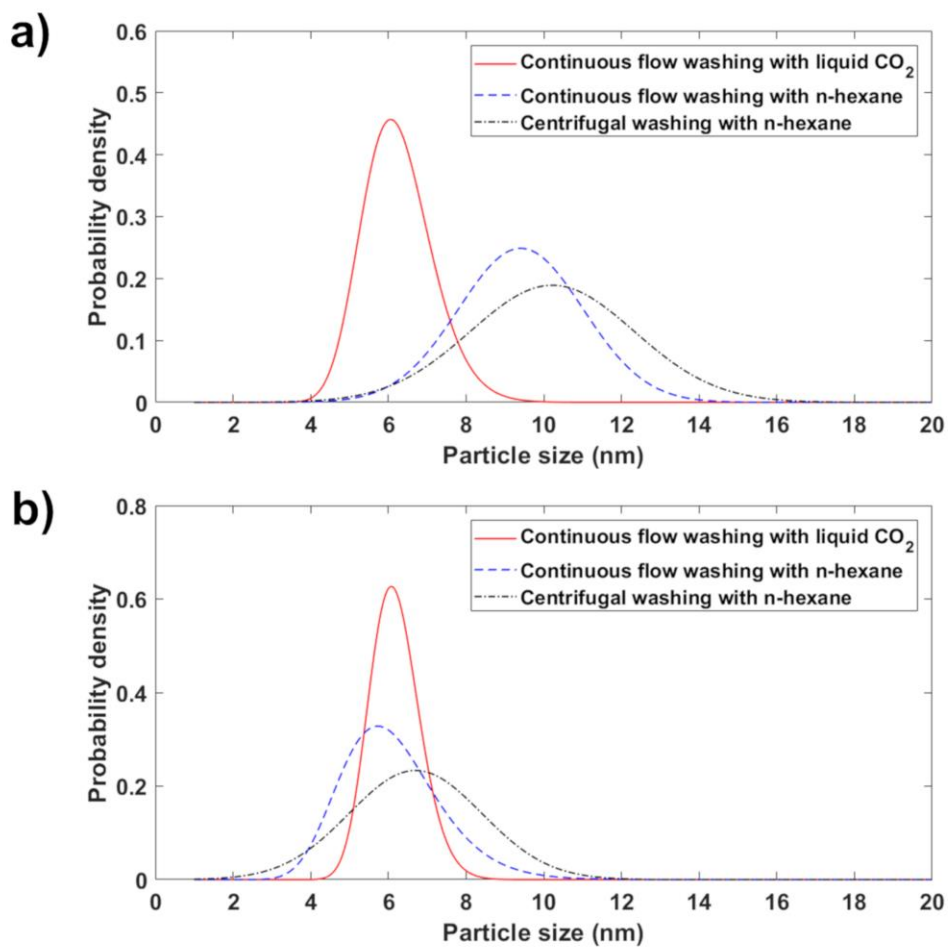


그림 4-12. 건조 조건이 통제되었을 때 세정 조건 별 산화 세륨 나노입자의 입도 분포도; (a) 증발 건조, (b) 초임계 건조

그렇다면, 후처리 공정에 따라 다른 입도 분포가 나타난 것은 후처리 공정 중에 입자의 성장이 일어났다고 가정해볼 수 있다. Ostwald ripening은 다른 외부 요인 없이 오로지 입자의 크기에 따른 곡률의 차이만으로 일어나는게 가능하다. 작은 입자는 큰 곡률로 인해 작은 곡률을 가지는 큰 입자보다 빠르게 녹아서 상대적으로 큰 입자의 성장을 위한 단량체로 작용할 수 있다. 그 결과 더 작은 입자와 더 큰 입자가 생겨나게 된다. 해당 이론을 이용하면 후처리 공정에 따라 달라진 입도 분포를 설명할 수 있다. Ostwald ripening이 일어나면 더 작은 입자, 더 큰 입자가 생기기 때문에 성장이 일어날수록 분포가 넓어지는 것이 일반적이다. 하지만 평균 입자 크기는 계에 따라서 달라진다. 큰 입자를 하나 형성하기 위해서는 하나보다 더 많은 수의 작은 입자가 생겨야 한다. 따라서, 작은 입자가 용해되어서 점점 작아지지만 완전히 녹기에는 오랜 시간이 걸리는 입자들로 구성된 계는 완전히 녹아 사라지기 전까지는 입도 분포가 로그 정규 분포를 나타내면서 넓어지기에 평균 입자 크기는 오히려 작아지는 현상이 관찰된다. 하지만 입자의 크기가 충분히 작아서 빠르게 완전히 용해되는 입자들이 있는 계에서는 많이 생성된 더 작은 입자들이 순식간에 완전히 용해되어 단량체로써 기능하게 된다. 곡률이 더욱 커져서 점점 더 빠르게 용해되기 때문인데, 이렇게 용해된 단량체는 계에 존재하는 큰 입자들에 결합하여 입자 성장을 일으키게 된다. 그 결과, 용해 속도가 빠른 작은 입자의 수가 빠르게 감소하고 상대적으로 더 큰 입자는 더 성장하면서 평균 입자 크기는 증가하게 되고, 분포는 로그 정규 분포에서 정규 분포로 이동하게 된다. 작은 입자들의 빠른 감소로 인해 로그 정규 분포에서 정규분포로 이동하는 중에는 입도의 분포도가 좁아질 수 있다. 건조 공정을 증발 건조로 통제한 결과인 그림 4-12(a)를 통해서는 액체 이산화탄소를 이용한 연속식 흐름 세정 ($\text{LCO}_2\text{-ED}$), n-헥산을

이용한 연속식 흐름 세정 (Con-ED), n-헥산을 이용한 원심 분리 세정 (Cen-ED) 순으로 평균 입도의 크기와 분포의 넓이가 커지고 넓어지는 것을 확인할 수 있다. 본 연구에서 관찰하는 산화 세륨 나노입자는 작게는 10 개의 원소 층 (atomic layer)으로 이루어진 매우 작은 입자이므로 충분히 작아진 입자가 매우 빠르게 사라지는 계로 볼 수 있다. 이 부분은 후술할 Ostwald ripening의 타당성을 고찰할 때 더 구체적으로 논의할 것이다. 따라서, 그림 4-12(a)의 결과로부터 액체 이산화탄소를 이용한 연속식 흐름 세정을 했을 때 입자의 성장을 가장 억제할 수 있으며, n-헥산을 이용한 연속식 흐름 세정 조건에서는 그보다 입자의 성장이 더 많이 발생하였으며, n-헥산을 이용한 원심 분리 세정 시에 입자의 성장이 가장 많이 발생하였다고 결론지을 수 있다. 건조 공정을 초임계 건조 공정으로 통제한 그림 4-12(b)에서도 같은 결론을 내릴 수 있다. 액체 이산화탄소를 이용한 연속식 흐름 세정을 수행하였을 때 입도의 분포도가 가장 낮았다. n-헥산을 이용한 연속식 흐름 세정을 수행한 경우, 평균 입자 크기는 비슷하게 관찰된 반면, 입도의 분포도는 훨씬 커졌다. 이것은 Ostwald ripening이 진행되면서 입도 분포가 로그 정규 분포의 끝에 도달하였다가 매우 작은 입자들이 빠르게 사라지면서 다시 입자 크기가 증가하고 정규 분포로 변하고 있는 과도기로 보는 것이 합당하다. n-헥산과 원심 분리를 이용한 세정을 수행한 경우 평균 입자 크기가 커지고 입도 분포도가 넓어 졌으므로 입자의 성장이 가장 많이 일어났다고 볼 수 있다.

한편, 세정 공정이 통제되었을 때 건조 공정에 따른 입자 성장에 대한 영향을 그림 4-13에 나타내었다. 먼저, n-헥산과 원심 분리를 이용한 세정 공정으로 통제되었을 때 (그림 4-13(a)), n-헥산의 증발 건조가 수행되었을 때 (Cen-ED)의 평균 입자 크기와 그 표준편차 ($\mu=10.22$, $\sigma=2.11$)가 액체 이산화탄소로 용매 치환을 한 뒤 초임계 건조를

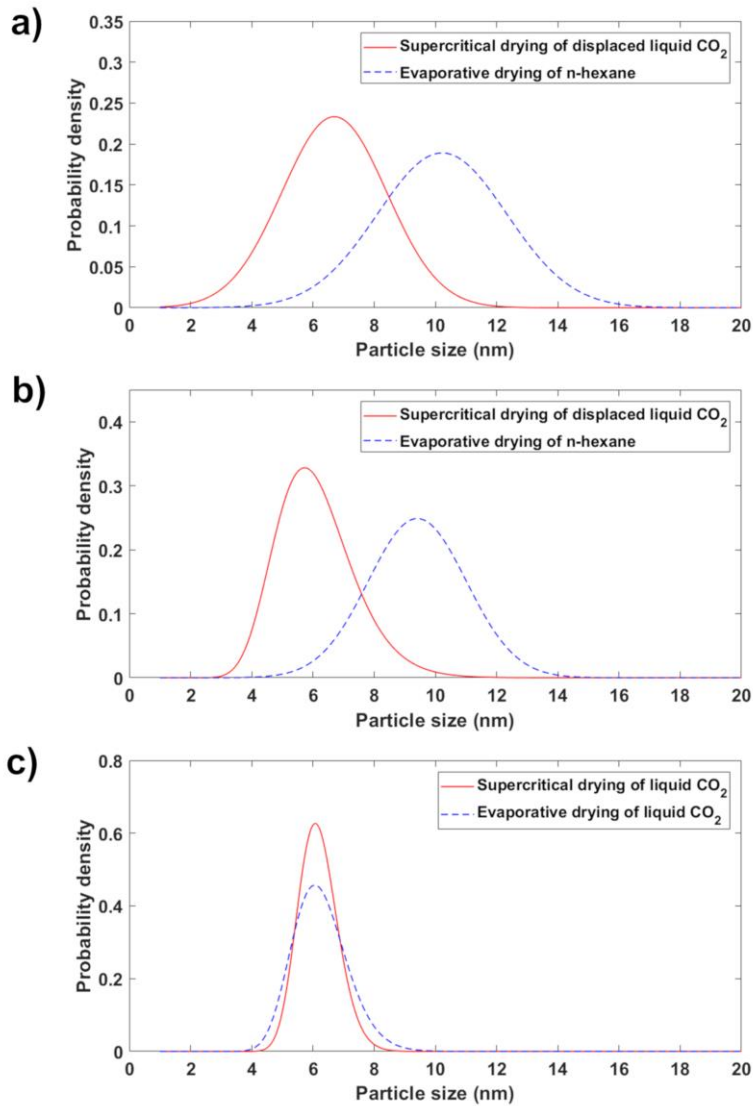


그림 4-13. 세정 조건이 통제되었을 때 건조 조건 별 산화 세륨 나노입자의 입도 분포도; (a) n-헥산을 이용한 원심 분리 세정, (b) n-헥산을 이용한 연속식 흐름 세정, (c) 액체 이산화탄소를 이용한 연속식 흐름 세정

수행되었을 때 (Cen-LCO₂-SCD)의 평균 입자 크기와 그 표준편차 ($\mu=6.70$, $\sigma=1.71$)보다 훨씬 더 크게 관찰되었다. n-헥산과 연속식 흐름 공정으로 세정 방법이 통제된 경우 (그림 4-13(b))에도 마찬가지로의 결과가 관찰되었다. n-헥산의 증발 건조가 수행되었을 때 (Con-ED)의 평균 입자 크기와 그 표준편차 ($\mu=9.41$, $\sigma=1.60$)가 액체 이산화탄소로 용매 치환을 한 뒤 초임계 건조를 수행되었을 때 (Con-LCO₂-SCD)의 평균 입자 크기와 그 표준편차 ($\mu=6.11$, $\sigma=1.28$)보다 훨씬 더 크게 관찰되었다. 따라서, n-헥산의 증발 건조는 액체 이산화탄소로의 용매 치환 후에 초임계 건조를 수행하는 것보다 입자 성장을 더욱 유발한다고 볼 수 있다. 하지만 액체 이산화탄소를 이용한 연속식 흐름 세정으로 통제되었을 때 (그림 4-13(c))는 액체 이산화탄소의 증발 건조가 이루어졌을 때 (LCO₂-ED)의 평균 입자 크기와 그 표준편차 ($\mu=6.25$, $\sigma=0.85$)가 초임계 건조가 이루어졌을 때 (LCO₂-SCD)의 평균 입자 크기와 그 표준편차 ($\mu=6.17$, $\sigma=0.62$)보다 약간 더 크게 나타났지만 앞의 두 경우에 비해서는 차이가 작았다. 이것은 액체 이산화탄소의 증발 건조는 n-헥산의 증발 건조에 비해서 입자 성장이 훨씬 억제되었음을 의미한다. 그림 4-13의 결과를 종합해보면 액체 이산화탄소를 이용한 연속식 흐름 세정을 수행하고 이산화탄소의 초임계 건조를 수행하였을 때 입자의 성장을 가장 억제할 수 있었음을 의미한다. 이 때의 입도 분포도의 표준편차 값을 기준으로 삼아 다른 공정에서의 입도 분포도의 표준편차와의 비를 통해 입자 성장 정도를 정량화 한 그래프를 그림 4-14에 나타내었다.

이렇게 Ostwald ripening 이론을 이용하여 현상을 설명할 수는 있지만 Ostwald ripening 이론을 적용 가능한 가에 대한 타당성 검토가 필요하다. 먼저 Ostwald ripening이 일어나기 위해서는 후처리 공정이 수행되는 시간 동안 입자들이 용해될 수 있어야 한다. 하지만 산화

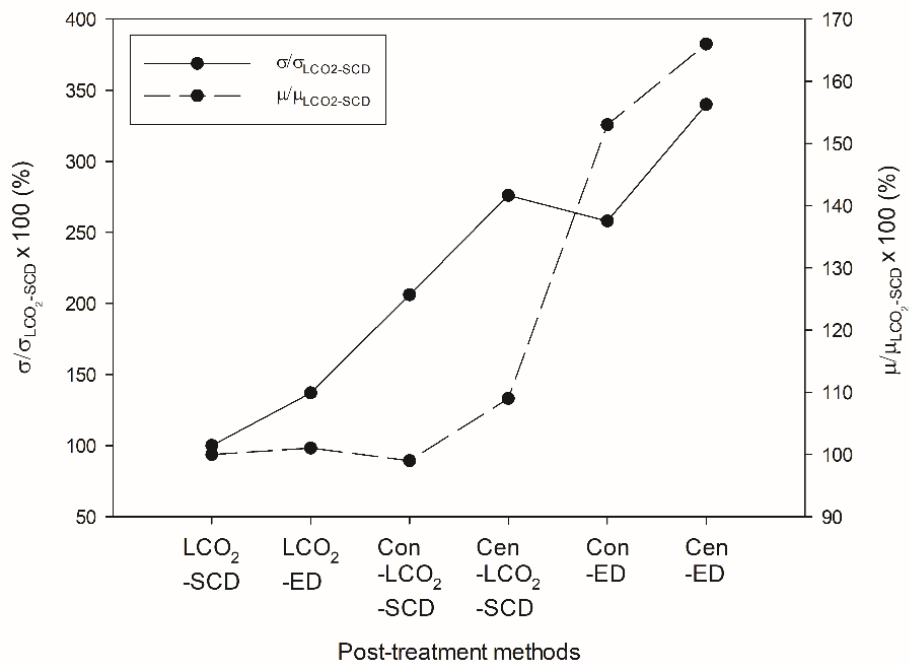


그림 4-14. 액체 이산화탄소의 연속식 흐름 세정 및 초임계 건조에서 얻어진 입자와 여러 후처리 공정에서 얻어진 입자의 평균 입자 크기 (μ)의 비와 표준편차 (σ)의 비

세륨은 이온성 고체로 극성 용매에 환경에서 용해가 더 잘되며, 극성 용매인 물에도 굉장히 느린 속도로 용출 (dissolution)된다[121]. 이러한 산화 세륨이 n-헥산과 같은 비극성 환경에서 길지 않은 시간에 Ostwald ripening이 일어날 만큼 충분한 용출 속도를 가질 수 있는가에 대한 의문이 들 수 있다. 하지만 이것은 다음의 하드 소프트 산 염기 이론 (hard/soft acid and base, HSAB theory)를 통해 설명할 수 있다[122]. 용해가 된다는 것은 용질이 용매화 (solvation)가 되는 것을 의미한다. HSAB 이론에 의하면 비슷한 산화환원 포텐셜 (redox potential)을 가진 물질끼리 강한 상호작용을 하고 결합하여 극성 (polarity)을 감소 시키고자 한다. 예를 들면 하드 산 (hard acid)에 해당하는 물질은 하드 염기 (hard base)와 상호작용을 한다는 것이다. 그림 4-15(a)에 하드/소프트 산 염기에 해당하는 물질들의 목록을 나타내었다. 세륨의 경우 란탄 족 원소를 의미하는 Ln이므로 하드 산이 되고 하드 염기인 물과 강한 상호 작용을 할 것임을 알 수 있다. 본 연구에서의 후처리 공정 환경에는 다량의 잔류 테칸산이 포함되어 있다. 테칸산은 RCOO에 해당하는 하드 염기로 작용할 수 있다. 이것은 세륨 이온이 잔류 테칸산과의 강한 상호작용을 통해 복합체를 형성할 것으로 예측할 수 있다. 이 때, 테칸산의 극성을 띠는 작용기 부분이 세륨 이온을 향하게 되고 비극성 알킬 사슬 부분은 바깥을 향하는 형태로 그 복합체가 존재하게 된다. 이 상태에서는 세륨 이온이 n-헥산과 같은 유기 용매나 액체 이산화탄소 내에서 안정화될 수 있다. 따라서, 용해도에 대한 근거는 마련이 되었다고 볼 수 있다. 하지만 용해도는 열역학적인 개념이고 Ostwald ripening에 있어서 중요한 것은 속도론 (kinetics)의 개념이 포함된 용출 속도 (dissolution rate)이다. 용출 속도는 용해도의 영향을 받지만 비표면적 (specific surface area)과 같은 다른 요소에도 큰 영향을 받는다. 예를 들면, 세륨 이온의 물에

a)

A. Acids

i. Hard.	+1 ions	H, Li to Cs
	+2 ions	Mg to Ba, Fe, Co, Mn
	+3 ions	Fe, Cr, Ga, In, Sc, Y, Ln, An
	+4 ions	Ti, Zr, Hf, Ln, An
	-yl ions	VO^{2+} , MoO_3 , AnO_2 , Mn(VII)O_4^{1-}
ii. Borderline.	+2 ions	Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sn, Pb
	+3 ions	Sb, Bi, Rh, Ir, Ru, Os
iii. Soft.	Neutral	BH_3
	+1 ions	Cu, Ag, Au, Hg, CH_3Hg ,
	+2 ions	Cd, Hg, Pd, Pt

B. Bases

i. Hard.	Neutral	H_2O , ROH , NH_3 , RNH_2 , N_2H_4 , R_2O , R_3PO , $(\text{RO})_3\text{PO}$
	-1 ions	OH^- , RO^- , RCO_2^- , NO_3^- , ClO_4^- , F^- , Cl^-
	-2 ions	O^{2-} , $\text{R}(\text{CO}_2)_2^{2-}$, CO_3^{2-} , SO_4^{2-}
	-3 ions	PO_4^{3-}
ii. Borderline.	Neutral	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}$
	-1 ions	N_3^- , NO_2^- , Br^-
	-2 ions	SO_3^{2-}
iii. Soft.	Neutral	C_2H_4 , C_6H_6 , CO , R_3P , $(\text{RO})_3\text{P}$, R_3As , R_2S
	-1 ions	H^- , CN^- , SCN^- , RS^- , I^-
	-2 ions	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

b)

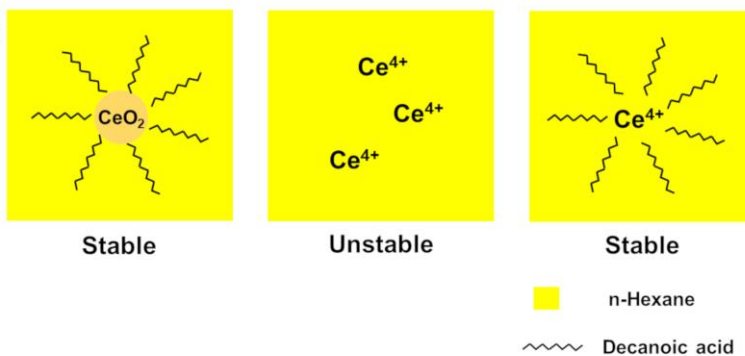


그림 4-15. HSAB 이론에 있어서; (a) 여러가지 산/염기에 해당하는 물질의 목록, (b) 세륨 이온의 데칸산에 의한 안정화

대한 평형상수는 무시할 수 없을 정도로 크지만 물 환경에 노출된 벌크 크기의 산화 세륨이 평형에 도달하기 위해서는 굉장히 오랜 시간이 걸린다는 것이다. 이 두가지 요소를 이용하여 본 연구에서 현상 설명을 위해 도입한 Ostwald ripening의 타당성을 살펴볼 것이다.

먼저, Ostwald ripening의 원동력은 크기 차이에서 오는 곡률 차이로 인한 표면 에너지 차이이다. 이것을 설명하는 식이 Ostwald-Freundlich 식이다[123,124].

$$\frac{\chi_A}{\chi_A^\circ} = \exp\left(\frac{2 V_A^\circ \sigma^\circ}{R T r}\right) \quad (4-1)$$

여기서 χ_A 는 r 의 반지름을 가지는 구형의 물질 A 의 온도 T 에서의 용해도, χ_A° 는 무한히 큰 (벌크) 물질 A 의 온도 T 에서의 용해도, V_A° 는 물질 A 의 몰 부피, σ° 는 물질 A 의 표면 에너지, R 은 기체 상수이다. 산화 세륨의 경우, $V_A^\circ = 2.39 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$, $\sigma^\circ = 1.23 \text{ J/m}^2$ [125]이다. 이를 통해 상온에서 입자의 크기 별 상대적인 로컬 용해도를 계산하여 표 4-2에 나타내었다.

한편, 입자의 용해도와 비표면적을 통해 용출 속도를 설명하는 식인 Noyes-Whitney 식은 다음과 같다[126].

$$\frac{dm}{dt} = \frac{D A (C_s - C)}{L} \quad (4-2)$$

여기서 $\frac{dm}{dt}$ 는 용출 속도, D 는 확산 계수, A 는 물질의 표면적, C_s 는 물질 입자 주변의 확산 층 (diffusion layer)에서의 농도, C 는 용매에서의 물질의 농도, L 은 확산 층 두께이다. 본 연구에서는 C_s 를 입자의 로컬 용해도로 볼 수 있으며, C 는 0으로 둘 수 있다. 문헌을 통해 벌크 산화 세륨 (3.5 μm)의 대략적인 용출 속도 ($\frac{dm}{dt}$)를 알 수 있으며[121] C_s 와 A 의 입자 크기 별 변화를 계산할 수 있으므로 최종적으로 특정 크기의 입자의 용출 속도를 계산할 수 있다. 2 nm에서

표 4-2. 입자 크기 별 산화 세륨의 용출 속도

Particle size	3.5 μm (bulk)	20 nm	6.17 nm	2 nm
Relative temporary local solubility ($C_S/C_{S,\text{bulk}}$)	1	10.73	2190	2.02×10^{10}
Relative specific surface are (A/A_{bulk})	1	175	567	1750
Mass of CeO_2 with 1 m^2 surface area (g)	4.21	2.41×10^{-2}	7.42×10^{-3}	2.41×10^{-3}
Dissolution rate of CeO_2 with 1 m^2 surface area (g/min)	3.70×10^{-10}	6.95×10^{-7}	4.60×10^{-4}	1.31×10^4
Dissolution rate of 10 mg CeO_2 (mg/min)	8.79×10^{-10}	2.89×10^{-4}	6.20×10^{-1}	5.44×10^7

20 nm 크기의 입자에 대해 용출 속도를 계산하여 표 4-2에 나타내었다.

가장 입자의 성장이 억제되었다고 생각되는 액체 이산화탄소의 연속식 흐름 공정을 통해 얻어진 산화 세륨 나노입자의 평균 크기인 6.17 nm에 대해서는 10 mg의 산화 세륨을 용출 시킬 때 0.62 mg/min의 속도로 용출 됨을 확인할 수 있었다. 즉, 완전히 녹는데 약 16 분이 걸린다는 것이다. 이 정도면 후처리 공정이 수행되는 시간 동안에도 충분히 일어날 만한 시간이라고 볼 수 있다. 한편, 앞서 언급한 입도 분포의 로그 정규 분포에서 정규 분포로의 전이를 언급할 때 충분히 작아진 입자는 순식간에 녹아 사라진다고 언급하였다. 이것은 표 4-2의 2 nm에 해당하는 입자의 용출 속도를 통해 알 수 있다. 10 mg을 녹일 때 5.44×10^7 mg/min의 속도로 용출, 즉, 굉장히 빠른 속도로 사라진다고 볼 수 있다. 2 nm 크기의 예에서 확인할 수 있듯, Ostwald-Freunlich 식에 의하면 입자가 특정 크기 이하로 감소하면 로컬 용해도가 지수함수적으로 급격하게 커진다. 따라서, 입자가 충분히 작아서 완전히 용해가 짧은 시간 내에 가능한 계에서는 성장 초기에는 로그 정규 분포를 보일 수 있으나 입자가 완전히 용해되어 사라지는 시점부터는 작은 입자들의 수가 급격히 감소하면서 정규 분포의 입도 분포로 바뀔 것임을 알 수 있다. 그렇다면 그 입자의 특정 크기는 어느 정도 수준인지 가늠해보기 위해 20 nm 크기의 입자에 대해서도 계산해보았다. 그 결과, 10 mg의 산화 세륨이 2.89×10^{-4} mg/min의 속도, 즉, 완전히 녹기 위해 24 일이 걸리는 것을 의미한다. 이 용출 속도로는 Ostwald ripening이 일어나는 것을 기대하기 어렵다. 이를 통해 본 연구에서 수행한 후처리 공정 결과 들에서 20 nm 크기에 달하는 입자를 관찰할 수 없었던 것을 설명할 수 있다.

이렇듯, Ostwald ripening에 의한 입자 성장의 타당성을 고찰해보았다.

다음으로는 각 후처리 공정에 있어서 왜 다른 입자 성장의 차이를 보였던 것인가에 대해 논의해보았다. 먼저, n-헥산을 이용한 세정 공정이 액체 이산화탄소를 이용한 세정 공정보다 더 큰 입자 성장 정도를 보이는 것으로 관찰되었다 (그림 4-12). 하지만, 사실 액체 이산화탄소를 이용한 연속식 흐름 세정을 완전히 분리한 실험이 이루어질 수가 없었기에 그림 4-12(b)의 n-헥산과 연속식 흐름 공정을 이용한 세정에 해당하는 결과가 n-헥산을 이용한 세정이 입자 성장을 더 많이 유발한 것인지, 아니면 n-헥산을 이용하든 액체 이산화탄소를 이용하든 성장 정도가 비슷한데 n-헥산을 이용하는 공정은 액체 이산화탄소로의 용매 치환을 위해 사실상 추가적인 세정 공정을 더 거친 것이기 때문인지는 구별하기가 어렵다. 다만, 용매의 물성이 Ostwald ripening에 영향을 준다면 그것은 용매의 유전율 상수일 것이며, 액체 이산화탄소의 유전율 상수는 15 °C에서 1.58이고 n-헥산은 1.88이다. 따라서 용매의 차이에서 오는 입자 성장 정도의 차이일 가능성이 있다. n-헥산을 세정에 이용한 공정들 중에서는 연속식 흐름 공정을 이용하였을 때가 원심 분리를 이용하였을 때보다 입자 성장이 억제되었음을 확인할 수 있다 (그림 4-12). 이것은 두 가지 원인을 들 수 있는데, 그 중 하나는 확산 거리의 차이이다. 연속식 흐름 공정은 입자가 분산되어 있는 상태에서 진행된다. 반면에 원심 분리를 이용한 세정은 입자가 침전하여 입자들이 서로 붙어있는 상태가 된다. Ostwald ripening은 작은 입자의 용출, 단량체의 확산, 입자 표면에서의 성장의 단계로 진행되므로 확산 거리가 극단적으로 짧아진 원심 분리에서의 더 큰 입자 성장의 정도는 당연하게 생각된다. 나머지 한 가지 원인은 연속식 흐름 공정에서의 단량체의 소실 가능성이다. 입자 상태와 달리 용매화 된 상태의 세류 이온은 입자 성장에 참여하기 전에 유체의 흐름과 함께 외부로 소실될 수 있다. 따라서, 그만큼 입자

성장이 억제될 수 있다. 일련의 세정 공정의 차이에서 오는 입자 성장 정도의 차이를 그림 4-16에 도식화 하였다.

한편, n -헥산의 증발 건조가 수행되었는지, 이산화탄소의 초임계 건조가 수행되었는지 여부는 세정 공정의 차이보다 입도 분포의 차이에 있어서 훨씬 극적으로 나타났다(그림 4-13(a), (b)). 이것은 건조 공정의 특성으로 설명할 수 있다. 이산화탄소의 초임계 건조의 경우, 상전이가 순식간에 이루어져 단량체가 이동할 수 있는 매질이 즉시 사라진다. 하지만 n -헥산을 포함한 일반적인 용매의 증발 건조는 용매가 서서히 제거되기 때문에 용매를 통해 단량체가 확산되어 입자 성장이 일어나기 더 쉽다. 이러한 현상은 입자의 크기가 작을수록 심하게 나타난다. 고체 물질 사이에 액상이 존재할 경우, 액상은 모세관 브리지 (capillary bridge)를 형성한다. 이 때, 모세관 브리지 현상을 보이는 유체의 노출 면은 음의 곡률을 가진다. 곡률을 가지는 액체의 곡률에 따른 증기압 변화는 다음의 Kelvin 식을 통해 나타난다[127].

$$\frac{P}{P_{sat}} = \exp\left(\frac{2\sigma V_m}{rRT}\right) \quad (4-3)$$

여기서 P 는 곡률이 존재하는 액체의 증기압 (vapor pressure), P_{sat} 는 평평한 액체 표면에서의 포화 증기압 (saturated vapor pressure), σ 는 기체-액체 표면의 표면 장력, V_m 은 액체의 몰 부피, r 은 곡률 반지름 (음의 곡률을 가질 때는 음수), R 은 기체 상수, T 는 온도이다. 입자의 크기가 작아질수록, 모세관 브리지를 형성하는 용매의 양이 적어질수록 곡률 반지름의 크기가 작아지는데, 예를 들면, 모세관 브리지의 곡률 반경이 0.5 nm까지 줄었을 때는 포화 증기압의 2 % 수준의 증기압만을 보이게 된다. 더욱이, 나노 입자 들로만 이루어져 있는 계에서는 이러한 줄어든 증기압을 보이는 모세관 브리지 현상의 비율이 크게 늘기에 증발 건조에 소요되는 시간이 더욱 길어진다. 뿐만 아니라, 증발

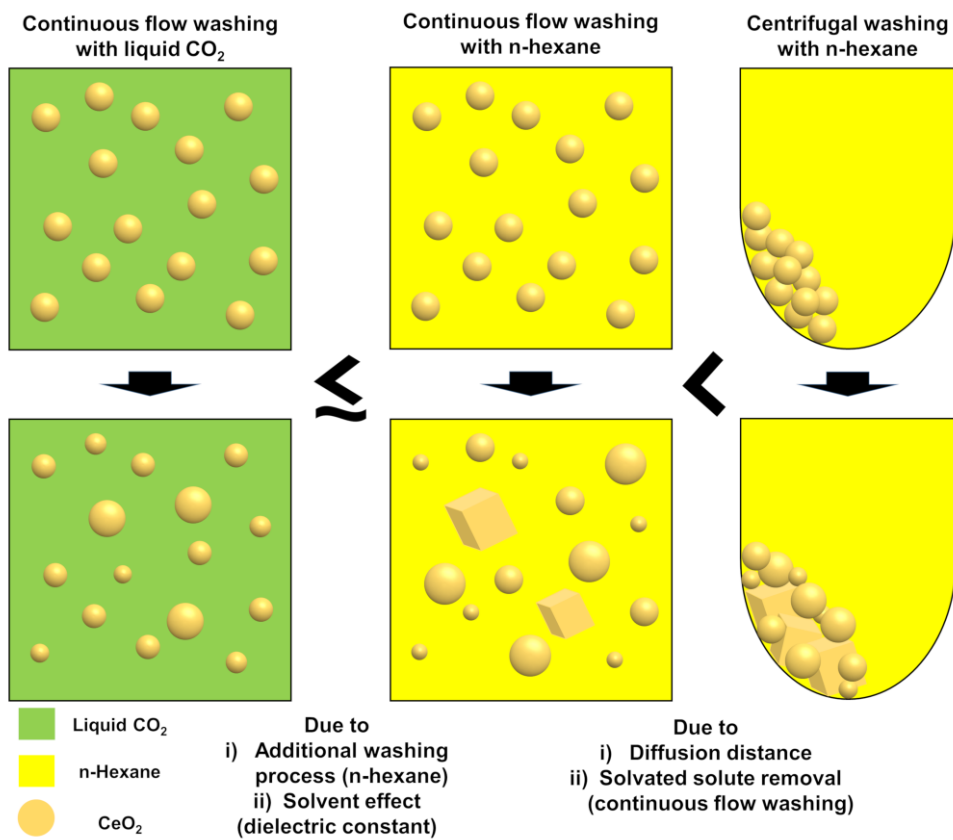


그림 4-16. 세정 공정의 차이에 따른 입자 성장 정도의 차이

건조가 이루어질 때는 이러한 모세관 브릿지 현상에 의해 입자들이 서로 뭉치는 현상이 일어난다. 이는 확산 거리의 감소를 야기한다. 따라서, n-헥산의 증발 건조가 이산화탄소의 초임계 건조에 비해 입자의 성장에 더 치명적으로 영향을 주었다고 볼 수 있다. 하지만 같은 증발 건조인데 이산화탄소를 이용한 증발 건조에서는 왜 입자 성장이 초임계 건조 때와 가깝게 나왔는가에 대한 의문이 생길 수 있다. 하지만 이산화탄소는 n-헥산보다 훨씬 높은 포화 증기압($P_{CO_2} = 50.9$ bar, $P_{n-hexane} = 0.2$ bar), 더 낮은 표면 장력 ($\sigma_{CO_2} = 1.93$ mN/m, $\sigma_{n-hexane} = 17.92$ mN/m)으로 인해 큰 곡률 반경에서의 증기압 감소가 덜하기 때문이다. 예를 들면 같은 조건에서 곡률 반경이 0.5 nm일 때, 액체 이산화탄소의 증기압은 n-헥산의 9300 배에 달한다. 그만큼 빠르게 건조가 이루어지고 단량체의 매질로 작용하는 시간이 줄어들기 때문이다. 이러한 건조 공정 차이에서 오는 입자 성장 정도의 차이를 그림 4-17에 나타내었다.

지금까지 입도의 분포도 변화를 통해 입자 성장이 일어났을 Ostwald ripening 이론을 통해 설명하였다. 본 연구에서는 추가로 입자의 형태론적 진화를 관찰하여 입자 성장에 대한 추가적인 증거로 제시하였다. 문헌에 의하면 리간드의 존재 하에서는 단량체의 입자 성장에의 참여가 (1 1 1) 면에서 우선적으로 일어나기에 (1 1 1) 면이 사라지면서 (1 0 0) 면만 남게 되는 방향으로 성장이 진행된다고 하였다[29,85]. 이는 표면 에너지가 높아 반응성이 큰 (1 0 0) 면은 데칸산에 의해 선점되어 있는데, 세륨 이온이 데칸산과 경쟁을 통해 (1 0 0) 면에서 성장을 하는 것 보다는 경쟁없이 (1 1 1) 면에서부터 성장하는 것이 더 선호되기 때문이다. 즉, 구형에 가까운 형태에서 점점 입방체의 형태로 바뀐다는 것이다. 따라서, 그림 4-19에 표현 되었듯이, 입자가 성장함에 따라 먼저 입자의 형태가 바뀐 뒤, 형태를 유지하며

입자의 크기 성장이 진행되게 된다. 이러한 입자의 형태론적 진화는 TEM 이미지에서 입자의 결정 격자가 변하는 것을 관찰함으로써 확인할 수 있다. 그림 4-20의 Cs-TEM 이미지와 입자의 SAED 분석 결과를 보면 액체 이산화탄소를 이용한 연속식 흐름 세정을 수행한 뒤 초임계 건조를 수행한 입자에 대해서는 (1 1 1) 면이 관찰되는 구형 입자들이 대다수였다. 하지만 n-헥산을 이용한 세정을 진행한 샘플들에 대해서는 (1 0 0) 면만이 관찰되는 입방체 모양의 입자가 크게 늘어난 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해, 후처리 공정 중에 Ostwald ripening을 통해 산화 세륨 나노입자가 성장할 수 있다는 가설에 대한 증거를 추가로 제시할 수 있었다.

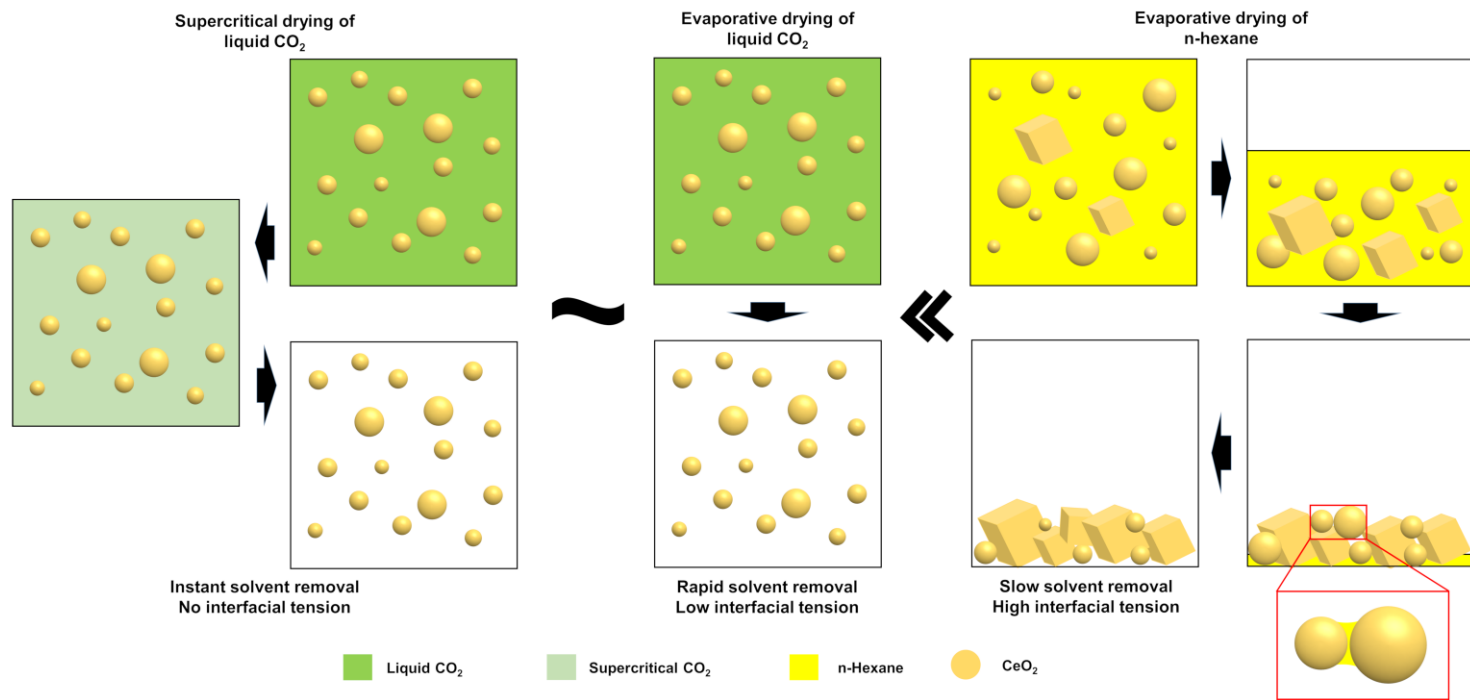


그림 4-17. 건조 공정의 차이에 따른 입자 성장 정도의 차이

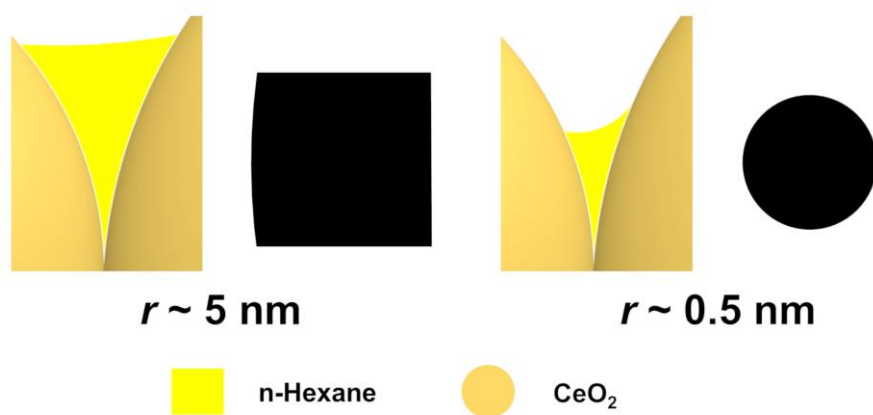


그림 4-18. 나노 입자 사이에 남아 있는 용매에 따른 모세관 브리지의 곡률 반경

표 4-3. 곡률 반경에 따른 모세관 브리지 표면에서의 액체의 증기압

Radius of curvature (r)	CO ₂ vapor pressure (P_1 , bar)	$P_1/P_{1,\text{sat}}$ of CO ₂	n-Hexane vapor pressure (P_2 , bar)	$P_2/P_{2,\text{sat}}$ of n-hexane	P_1/P_2
10 μm	50.9	0.999	2.00×10^{-1}	0.999	254
1 μm	50.9	0.999	2.00×10^{-1}	0.998	255
100 nm	50.8	0.999	1.96×10^{-1}	0.981	259
10 nm	50.4	0.991	1.66×10^{-1}	0.828	305
1 nm	46.7	0.917	3.03×10^{-2}	0.152	1540
0.5 nm	42.8	0.841	4.59×10^{-3}	2.30×10^{-2}	9321

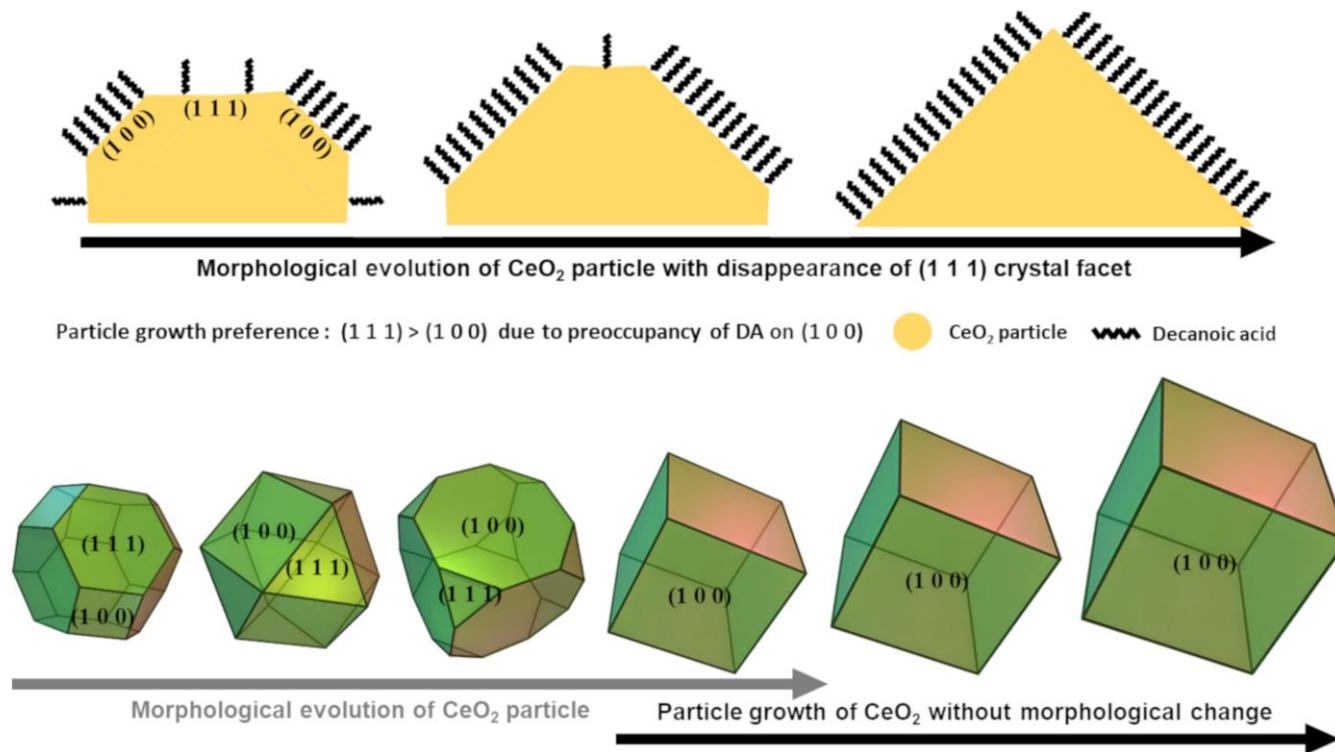


그림 4-19. 데칸산으로 표면 개질된 산화 세륨 나노입자의 입자 성장 과정

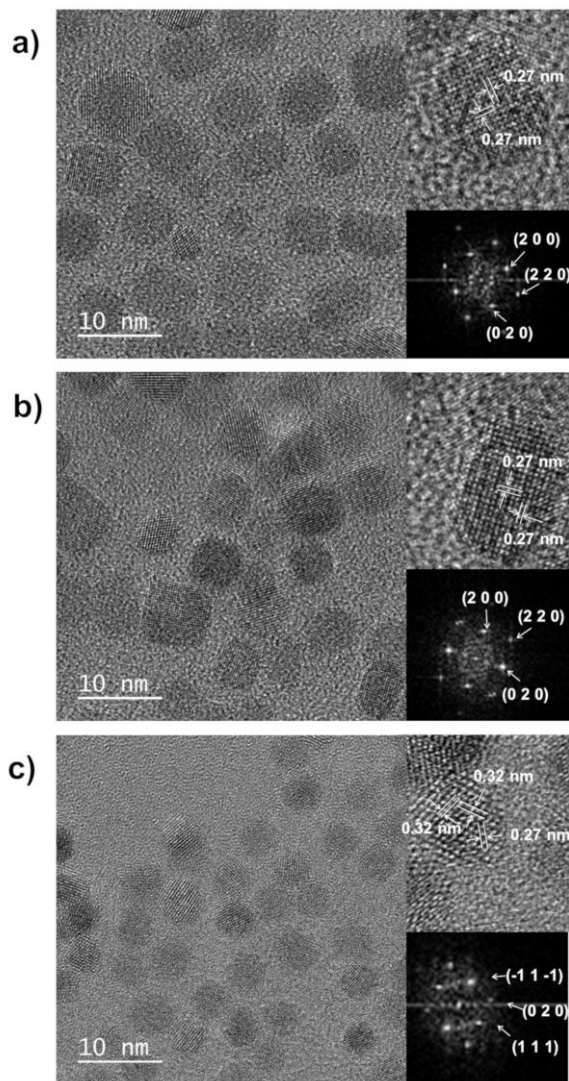


그림 4-20. 여러가지 후처리 공정으로 얻어진 산화 세륨 나노입자의 Cs-TEM 이미지 및 SAED 분석 결과; (a) n-헥산과 원심 분리를 이용한 세정 후 이산화탄소로의 용매 치환 및 초임계 건조, (b) n-헥산을 이용한 연속식 흐름 세정 후 이산화탄소로의 용매 치환 및 초임계 건조, (c) 액체 이산화탄소를 이용한 연속식 흐름 세정 후 초임계 건조

4. 3. 2. 사용된 용매에 따른 입자 성장 비교

4. 3. 1. 절에서 언급하였듯 세정 공정에 사용된 용매의 종류가 입자의 성장 정도에 영향을 줄 수 있을 것이라는 가설을 제시하였다. 이것을 확인해보기 위해, 본 연구에서는 유전율 상수에 따라 크게 두 가지 그룹으로 나누는 유기 용매들 (n -헥산, 사이클로헥산, 아세톤, 에탄올)을 사용하여 연속식 흐름 세정을 수행한 뒤 이산화탄소로의 용매 치환 후 초임계 건조를 수행하여 그 결과들을 비교해보았다.

TEM 이미지를 통해 낮은 유전율 상수를 가지는 두 유기 용매 ($\epsilon_{n\text{-hexane}} = 1.88$, $\epsilon_{\text{cyclohexane}} = 2.02$)를 사용하였을 때는 기준이 되는 고압 이산화탄소만을 사용한 후처리 공정과 비교하여 더 작고 더 큰 입자들이 혼재되어 있는, 즉, 성장의 과도기적 모습이 관찰되었다. 하지만 높은 유전율 상수를 가지는 두 유기 용매 ($\epsilon_{\text{acetone}} = 20.7$, $\epsilon_{\text{ethanol}} = 25.0$)를 사용하여 세정을 진행하였을 때는 작은 입자들은 거의 사라지고 큰 입방체 형태의 입자들 위주로 남은 것을 관찰할 수 있었다. 이것은 Cs-TEM을 이용한 입자의 결정 격자 관찰로도 확인할 수 있었다. 이러한 결과를 얻은 원인은 유전율 상수가 큰 두 유기 용매는 나머지 두 유기 용매와 다르게 용매가 자체적으로 하드 염기로 작용할 수 있기 때문으로 판단된다. 아세톤과 에탄올이 세정 용매로 사용되면 나머지 두 용매에서 존재하는 잔류 데칸산에 의한 세륨 이온의 안정화에 추가로 용매에 의한 안정화가 될 수 있고, 이는 입자의 용출 속도가 빨라지는데 직접적인 영향을 준다. 결국 Ostwald ripening에 의한 입자의 성장 속도를 가속화하여 더 성장된 모습이 관찰된 것으로 보인다. 따라서, 4. 3. 1. 절에서 언급한 입자의 성장 정도는 공정에 사용된 용매에 따라 바뀔 수 있다는 가설은 합당하다고 판단된다.

이렇듯, 후처리 공정의 방법 및 사용 용매에 따라서 단일 배치에서 제조된 산화 세륨 나노입자가 제각각 다른 입도 분포, 형태를 나타낼 수 있음을 확인하였다. 이것은 지금까지 산화 세륨 나노입자를 제조하는 방법 달리하여 입자를 제조하고 그 크기와 형태학을 논하였던 수많은 연구들이 사실은 후처리 공정 과정 중에 생길 수 있는 입자 성장을 수반한 뒤의 입자들을 관찰하고 논의했던 것일 수도 있다는 것이다 (그림 4-24). 그래서 본 연구에서는 고압의 이산화탄소를 이용한 후처리 공정을 제조된 산화 세륨 나노입자의 성장을 최대한 억제할 수 있는 방법으로써 제시하고자 한다.

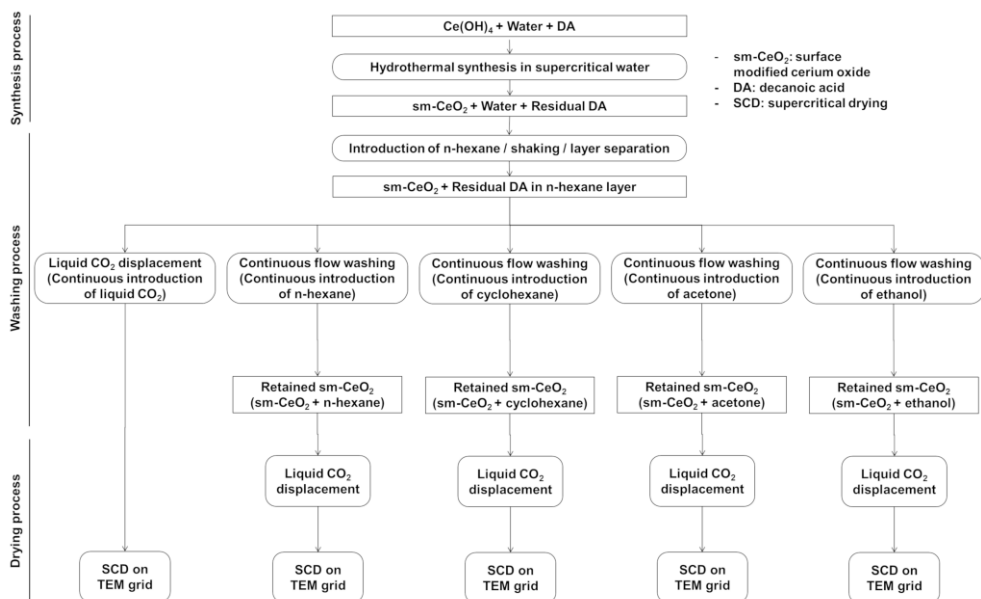


그림 4-21. 후처리 공정에서 사용한 용매에 따른 결과물의 차이를
관찰하기 위한 각 공정 경로를 나타낸 도식도

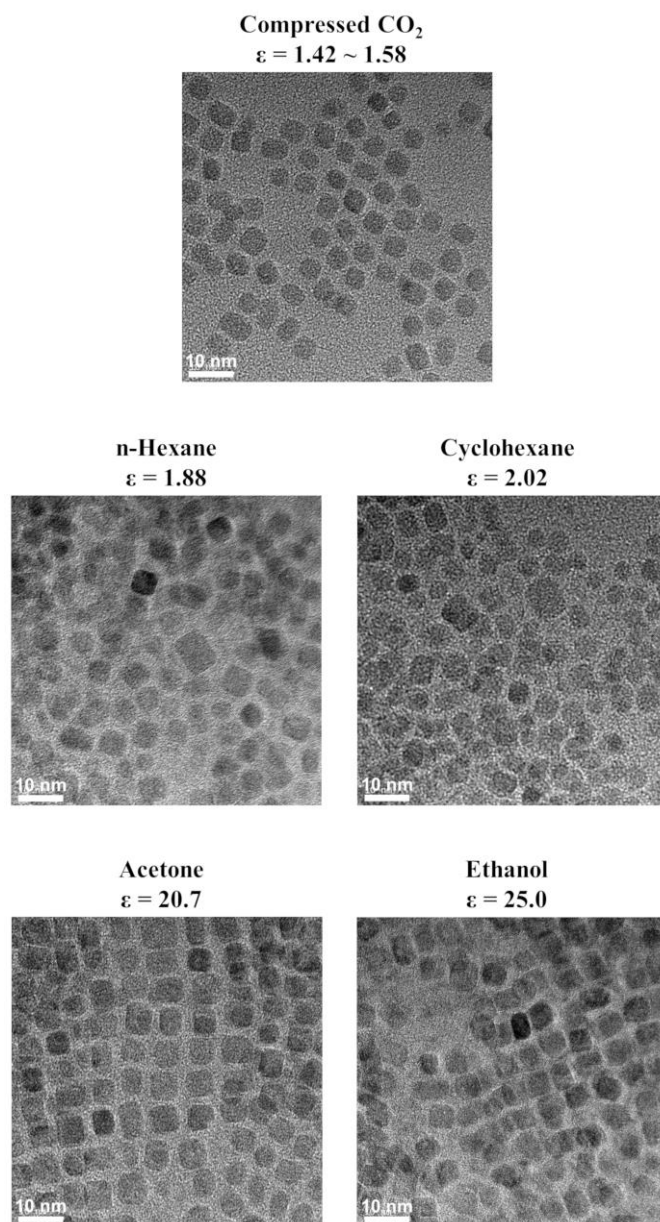


그림 4-22. 서로 다른 유전율 상수를 가진 용매를 이용하여 세정을 한 산화 세륨 나노입자의 HR-TEM 이미지

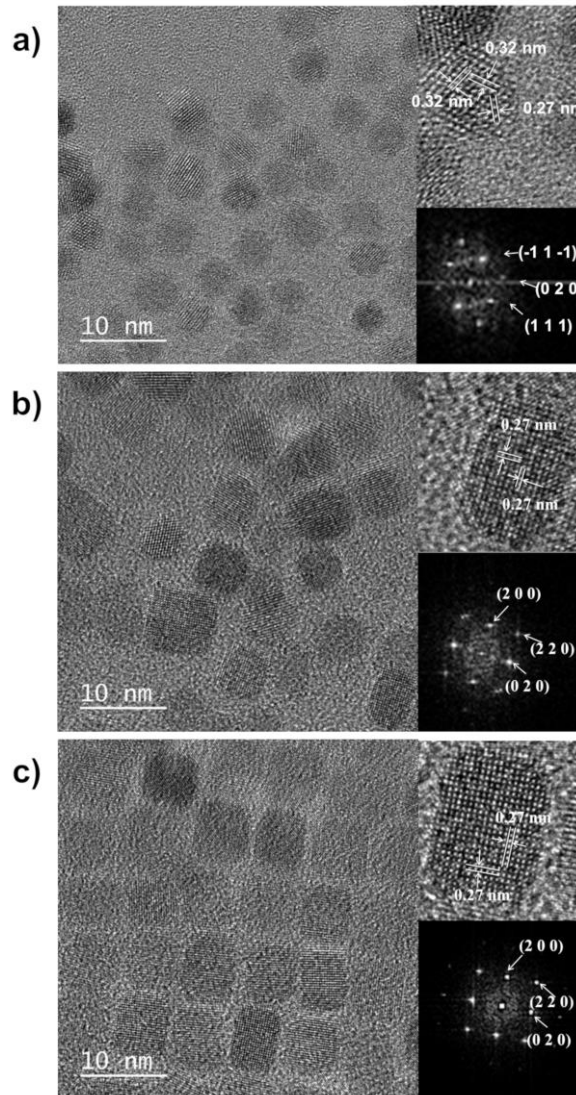


그림 4-23. 서로 다른 유전율 상수를 가진 유기 용매를 사용하여 연속식 흐름 세정을 진행하여 얻은 산화 세륨 나노입자의 Cs-TEM 이미지 및 SAED 분석 결과; (a) 액체 이산화탄소를 이용한 세정, (b) n-헥산을 이용한 세정, (c) 에탄올을 이용한 세정

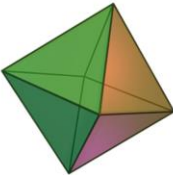
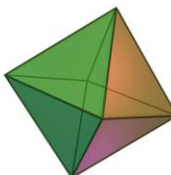



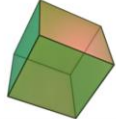











	What they synthesized	Particle growth during post-treatment	What they discussed
Previous studies	Without surfactant		
	With surfactant	  	
	With excess surfactant	 	
This study	With surfactant & post-treatment by organic solvent	   	
	With surfactant & post-treatment by CO ₂ and supercritical drying	 	

그림 4-24. 기존 연구에서의 논의에서 발생할 수 있는 오류 및 오류 최소화를 위한 본 연구의 후처리 공정 방법 제시

5. 일반적인 나노입자 분산액의 취급 방법에 따른 산화 세륨 나노입자의 성장 영향 고찰

5. 1. 서론 및 연구 목표

4 장에서 일련의 실험 및 고찰을 통해 기존의 후처리 공정으로 일정 이하의 크기를 가진 산화 세륨 나노입자를 처리할 경우 Ostwald ripening에 의해 입자의 성장이 일어날 수 있음을 확인하였다. 기존의 후처리 공정 중 유기 용매와 원심 분리를 이용한 세정을 수행할 때 잔류 리간드의 충분한 제거를 위해 여러 번에 걸쳐서 세정을 수행한다. 세정이 불충분할 경우에는 건조된 나노입자가 유기물에 의해 오염되어 끈적하거나 TEM 분석의 경우 유기물 층에 나노입자가 덮여 초점을 맞출 수가 없는 등의 상태가 된다. 따라서 적절한 횟수의 세정이 강제된다. 5 장에서는 이러한 원심 분리를 이용한 세정의 횟수가 입자의 성장에 어떠한 영향을 주는지를 관찰해보았다. 이러한 실험의 설계는 입자의 성장을 최대한 억제하면서 잔류 유기물의 세정을 확실하게 할 수 있는 고압 이산화탄소를 이용한 후처리 공정이 있기에 가능하다.

한편, 입자의 직접적인 관찰 및 성장, 형태학에 관해 논의하기 위해서 투과 전자 현미경 (TEM)은 반드시 라고 표현해도 될 정도로 필요하고 중요한 분석 방법이다. 하지만, TEM은 연구실 단위에서 보유하기에는 굉장히 고가의 분석 장비이며, 분석 의뢰 비용도 쉽게 접근하기에는 부담되는 비용이 발생한다. 따라서, 많은 연구자들은 한 번의 분석 때 최대한의 결과를 얻어내기 위해, 분석에 앞서서 여러 조건에서 실험을 수행하여 입자를 합성하고 TEM 분석을 위한 후처리 공정을 통해 분석 샘플을 준비한다. 합성한 입자를 즉시 후처리를 하여 TEM 분석 샘플을

준비하는 것이 가장 좋지만 실험 여건에 따라 흔하게 나노입자를 취급 (handling)하는 방법이 두 가지 있다. 하나는 미리 입자를 세정 및 건조를 해두었다가 TEM 분석 샘플을 준비할 때 분산매에 재분산 시켜서 TEM grid에 입자를 침적 시키는 것이다. 나머지는 합성한 후의 분산상 상태에서 입자를 보관을 하고 있다가 실험 여건에 맞춰서 후처리 공정 및 분석을 위한 샘플을 준비하는 것이다. 본 연구에서는 해당 변수의 영향만 볼 수 있도록 후처리 공정 중의 입자의 성장을 최대한 억제할 수 있는 액체 이산화탄소를 이용한 연속식 흐름 세정과 초임계 건조를 통한 후처리 공정에 재분산 또는 장 시간 분산상으로 보관의 변수를 추가하여 실험을 설계하고 그 영향을 관찰해보았다.

5. 2. 실험 및 분석

5. 2. 1. 시약 및 재료

5 장에서 수행된 실험들을 위해 사용된 시약 및 재료는 3 장, 4 장과 동일하다.

5. 2. 2. 실험 장치

5 장에서 수행된 실험에서 사용된 실험 장치들은 3 장, 4 장과 동일하다.

5. 2. 3. 실험 방법

실험의 기본적인 뼈대가 되는 n-헥산과 원심 분리를 이용한 세정의 실험 방법, 액체 이산화탄소를 이용한 연속식 흐름 세정의 실험 방법, 이산화탄소의 초임계 건조 방법은 3 장 및 4 장에서 소개된 것과 동일하다. 해당 절에서는 추가적인 변수로 들어간 방법에 대해서만 설명할 것이다.

(가) 원심분리를 이용한 세정 횟수에 따른 영향

초임계 수열 합성된 산화 세륨 나노입자 분산액을 n-헥산과 원심 분리를 이용한 세정 없이 바로 액체 이산화탄소를 이용한 연속식 흐름 세정 후 초임계 건조를 한 샘플 (그림 5-1의 Cen 0)을 비교대상으로 하였다. 원심 분리를 이용한 세정 1 회를 수행한 뒤 일부 분산액을 채취하여 이산화탄소를 이용한 후처리 공정을 수행하였다 (그림 5-1의 Cen 1). 나머지 분산액에 대해서 원심 분리를 이용한 세정 1 회를 추가로 수행한 뒤 일부 분산액을 채취하여 이산화탄소를 이용한 후처리 공정을 수행하였다 (그림 5-1의 Cen 2). 이러한 방법으로 원심 분리 세정을 3 회, 5회, 10 회 수행된 분산액에 대해 각각 이산화탄소를 이용한 후처리 공정을 수행한 뒤 그 결과들을 비교하였다.

(나) 나노입자 재분산에 따른 영향

나노입자의 유기 용매로의 재분산에 따른 영향을 확인하기 위해 입자의 성장이 가장 억제되는 액체 이산화탄소를 이용한 연속식 흐름

세정 및 초임계 건조를 통해 건조된 산화 세륨 나노입자 분말과 TEM 분석용 샘플을 한 번의 공정으로 동시에 준비하였다. 건조된 분말은 다시 n-헥산에 재분산 시킨 뒤 그 분산액을 증발 건조하거나, 이산화탄소로 용매 치환한 뒤 초임계 건조를 수행하여 세 가지 결과물을 비교하였다.

(다) 분산 상태의 나노입자 보관 기간에 따른 입자 성장 영향

초임계 수열 합성을 통해 얻은 산화 세륨 나노입자 분산액을 제조 직후, 7 일 보관 후, 14 일 보관 후, 21 일 보관 후, 28 일 보관 후로 나누어 각각에 대해 액체 이산화탄소를 이용한 연속식 흐름 세정 후 초임계 건조를 통해 후처리 공정을 수행한 뒤 그 결과를 비교하였다.

5. 2. 4. 분석

HR-TEM과 ImageJ를 이용한 분석이 수행되었으며 그 방법은 4장과 동일하다.

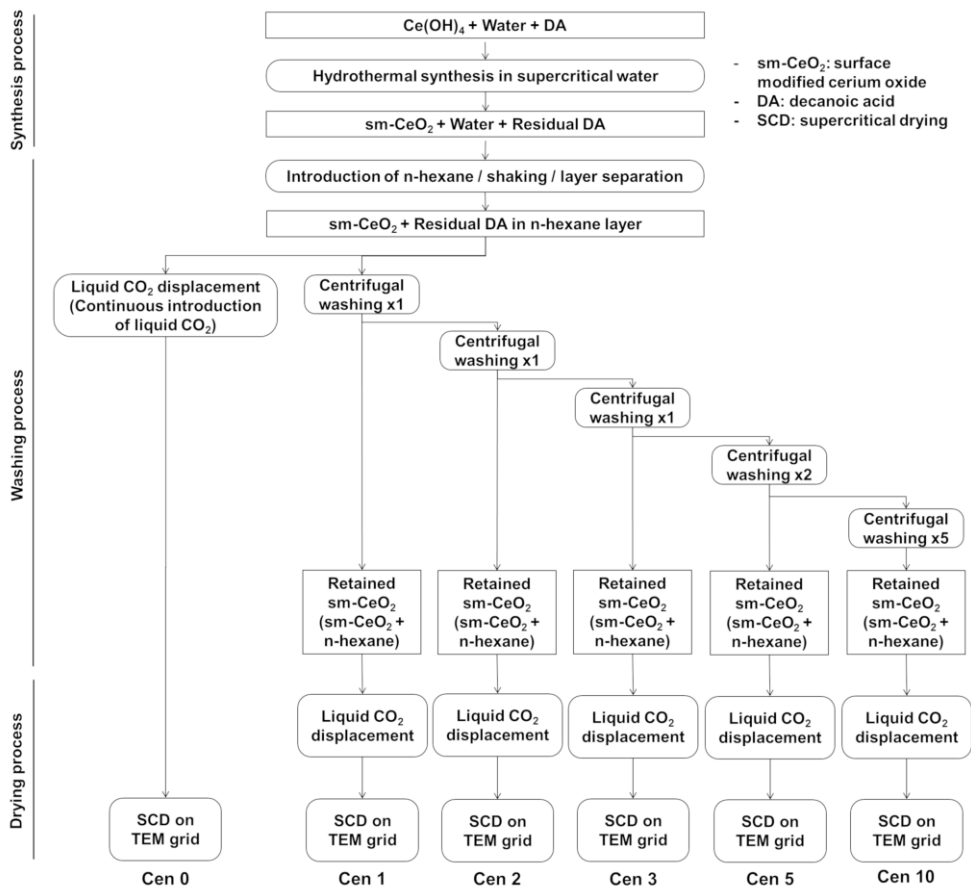


그림 5-1. n-헥산과 원심 분리를 이용한 세정의 횟수에 따른 건조물의 차이를 관찰하기 위한 각 공정 경로를 나타낸 도식도

5. 3. 결과 및 고찰

5. 3. 1. 원심 분리를 이용한 세정 횟수에 따른 영향

4 장의 논의를 통해 유기 용매와 원심 분리를 이용한 세정은 세정 방법 중에서는 가장 입자의 성장을 많이 유발하였다고 볼 수 있다. 따라서 원심 분리 세정 횟수가 늘어날수록 Ostwald ripening으로 인한 성장이 점점 더 일어날 것으로 기대할 수 있다. 원심 분리를 이용한 세정 방법은 잔류 리간드의 충분한 세정을 위해 여러 번 진행해야 하며, 그렇지 않을 시에는 분석에 문제가 발생할 수 있다. 하지만, 세정 횟수가 불충분 하더라도 이 후의 후처리 공정을 액체 이산화탄소를 이용한 연속식 흐름 세정 및 초임계 건조를 수행하는 것으로 통제를 한다면 불충분한 세정으로 인한 문제점 없이 오로지 세정 횟수가 입자의 성장에 주는 영향을 관찰할 수 있다. 본 연구에서는 이를 통해 초임계 수열 합성을 통해 얻어진 산화 세륨 나노입자 분산액이 원심 분리를 통한 세정 횟수가 늘어날 때 마다 입자 성장이 어느정도 일어나는 지를 HR-TEM 이미지에서의 입도 분포를 통해 관찰해보았다.

예상했던 대로 원심 분리를 이용한 세정 횟수가 0 회에서 10 회까지 늘어날 때마다 산화 세륨 나노입자의 평균 입자 크기가 점점 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 하지만, 표준편차는 0 회에서 1 회로 늘어날 때 커졌다가 (1.17 nm \rightarrow 1.54 nm) 1 회에서 2 회로 늘어나면서 다시 감소한다 (1.54 nm \rightarrow 1.22 nm). 이 후, 3 회, 5 회, 10 회로 늘어나면서 서서히 증가하는 것 (1.22 nm \rightarrow 1.65 nm)을 관찰할 수 있었다. 이러한 현상이 관찰되는 이유는 4. 3. 1. 절에서 언급하였던 충분히 작아진 입자가 빠른 속도로 용출되면서 사라지고 그보다 상대적으로 큰 입자

들에서 재결정 되어 성장을 시킴으로써 로그 정규 분포에서 정규 분포로 분포 형태가 바뀌고 있는 단계이기 때문으로 볼 수 있다. 이 때는 많은 수를 차지하던 작은 크기 그룹의 입자의 용출 속도가 급격히 증가하여 빠르게 그 수가 크게 감소하고 큰 크기 그룹의 입자들 중 상대적으로 많은 수를 차지하는 전체 입도 분포의 중간 크기에 가까운 입자가 크게 늘어난다. 그 결과, 전체적인 평균 입자 크기는 커지지만 표준편차는 감소하게 된다. 일단 정규 분포로 진입하면 정규 분포를 유지하면서 평균 입자 크기가 커지고 표준편차 또한 커지는 것을 관찰할 수 있었다. 원심 분리를 수행 하지 않았을 때의 입도 분포도의 평균 입자 크기와 표준편차 값을 기준으로 삼아 다른 세정 횟수에서의 입도 분포도의 평균 입자 크기와 표준편차와의 비를 통해 입자 성장 정도를 정량화 한 그래프를 그림 5-9에 나타내었다.

결과들을 통해, 세정 공정을 가혹하게 수행할수록 입자의 성장 정도가 커진다는 당연한 결과 외에도 입자가 충분히 작아져 완전히 녹아 사라지는 크기의 입자를 포함하는 계에서 입자의 Ostwald ripening에 의한 성장이 어떠한 입도 분포를 보이면서 일어나는 지를 직접적으로 관찰할 수 있다는 점에서 의의가 있었다.

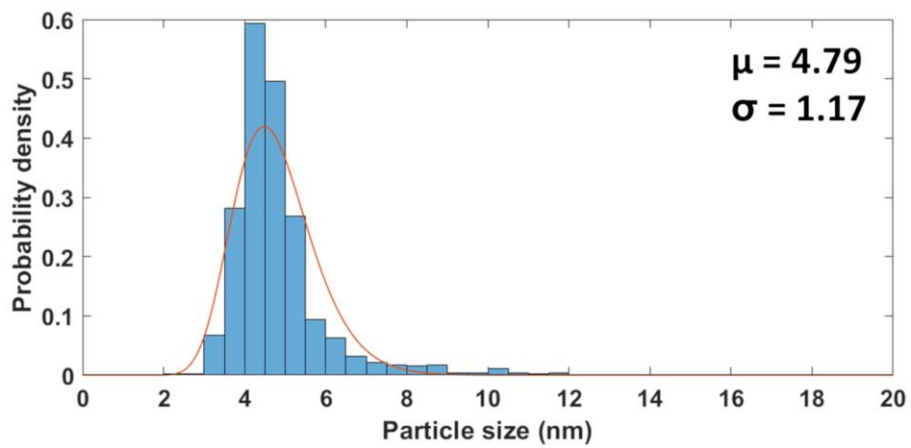
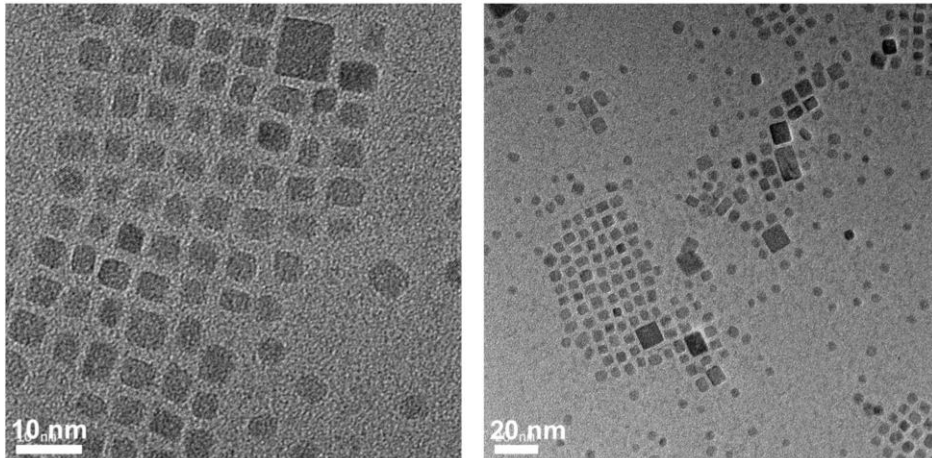


그림 5-2. 원심 분리를 통한 세정 없이 (Cen 0) 액체 이산화탄소를 이용한 연속식 흐름 세정 후 초임계 건조를 수행한 산화 세륨 나노입자의 HR-TEM 이미지, 입도 분포도, 평균 입도 및 표준편차

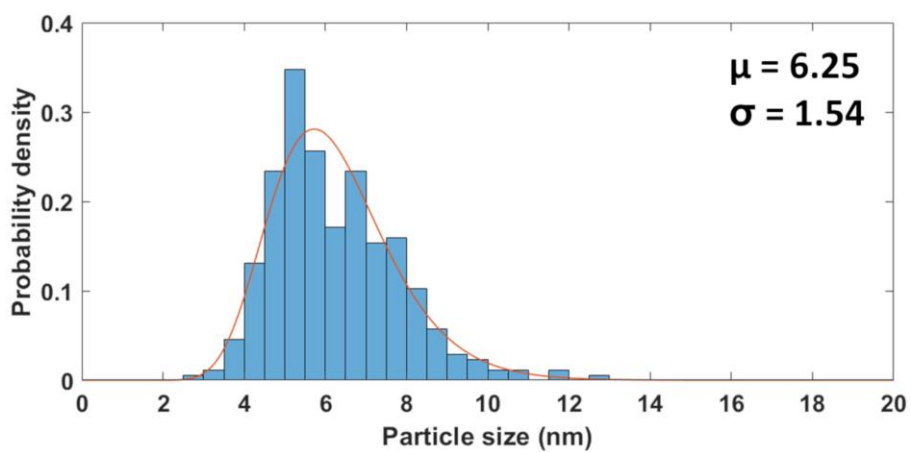
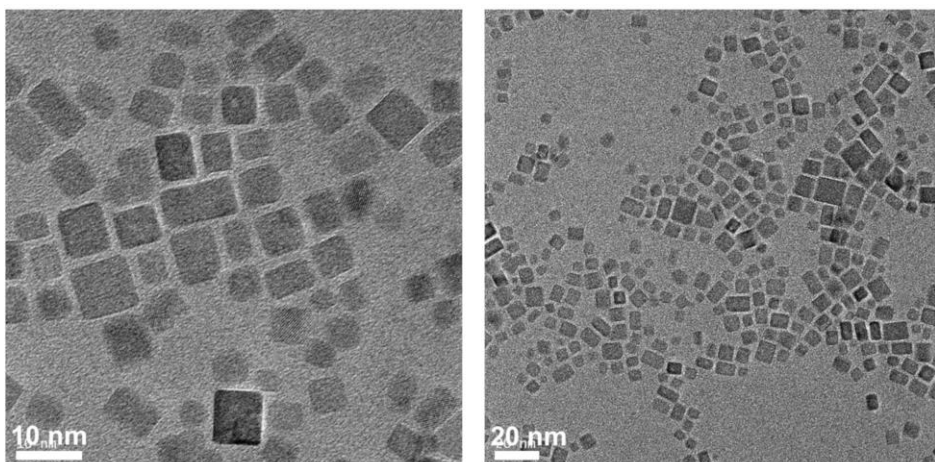


그림 5-3. n-헥산과 원심 분리를 통한 세정 1 회 후 (Cen 1) 액체 이산화탄소를 이용한 연속식 흐름 세정 후 초임계 건조를 수행한 산화 세륨 나노입자의 HR-TEM 이미지, 입도 분포도, 평균 입도 및 표준편차

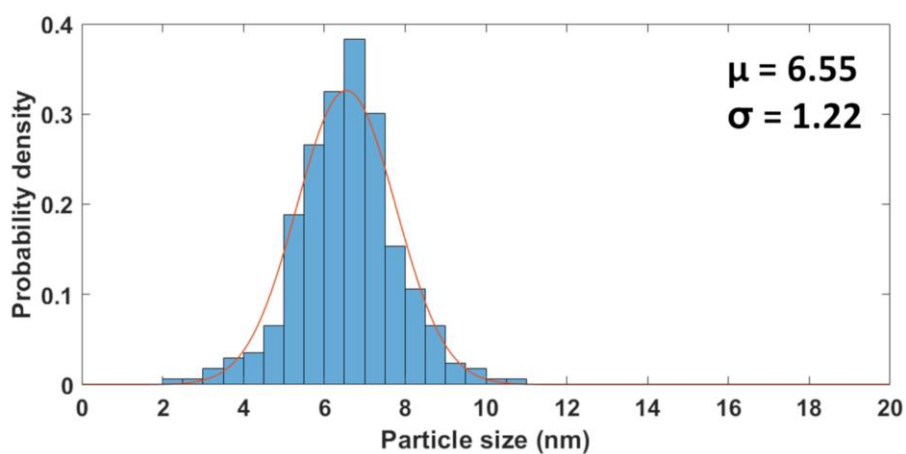
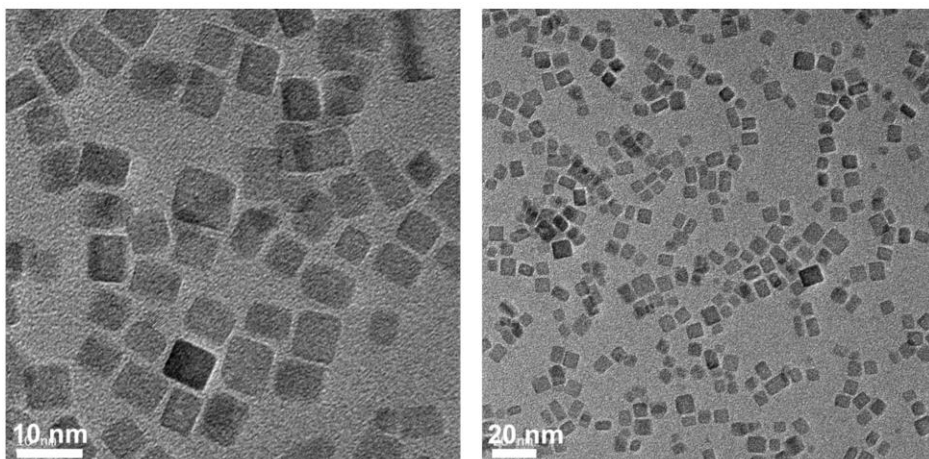


그림 5-4. n-헥산과 원심 분리를 통한 세정 2 회 후 (Cen 2) 액체 이산화탄소를 이용한 연속식 흐름 세정 후 초임계 건조를 수행한 산화 세륨 나노입자의 HR-TEM 이미지, 입도 분포도, 평균 입도 및 표준편차

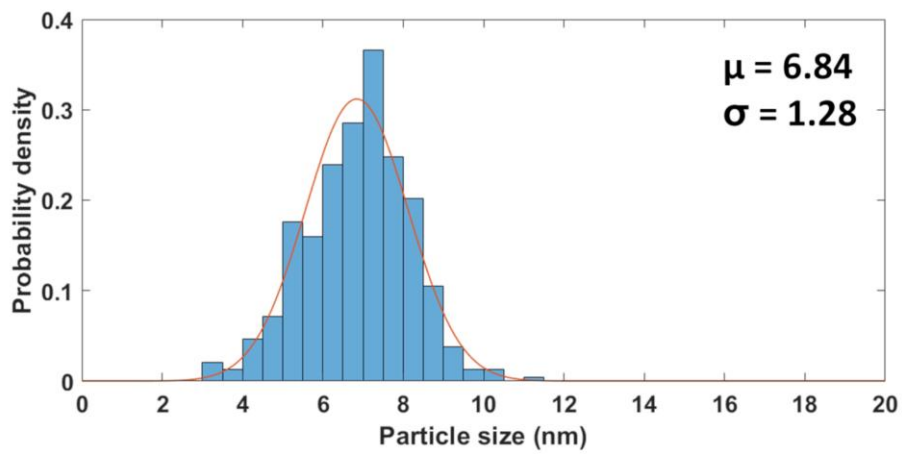
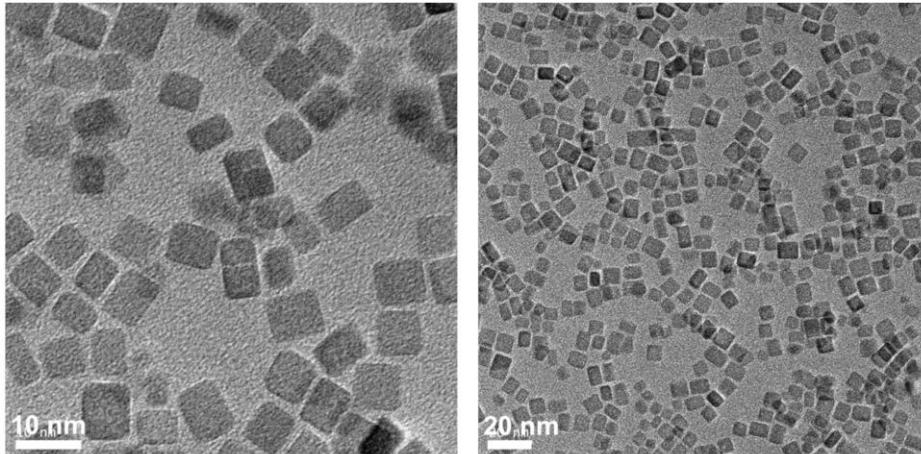


그림 5-5. n-헥산과 원심 분리를 통한 세정 3 회 후 (Cen 3) 액체 이산화탄소를 이용한 연속식 흐름 세정 후 초임계 건조를 수행한 산화 세륨 나노입자의 HR-TEM 이미지, 입도 분포도, 평균 입도 및 표준편차

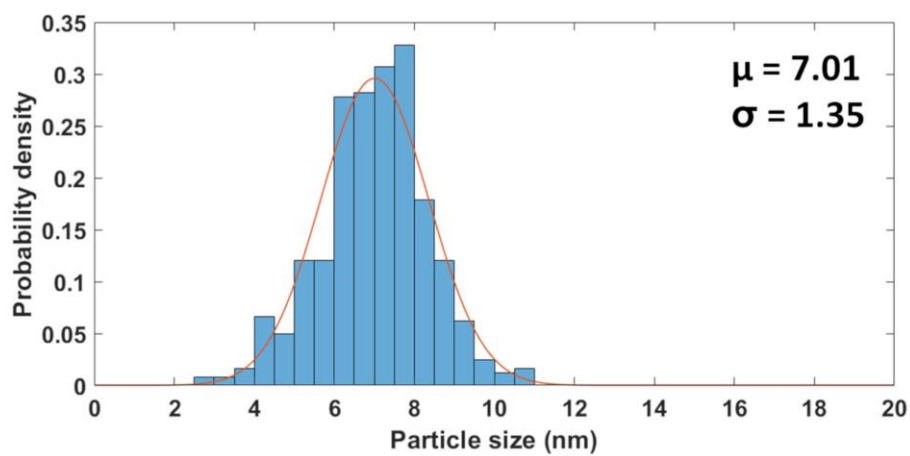
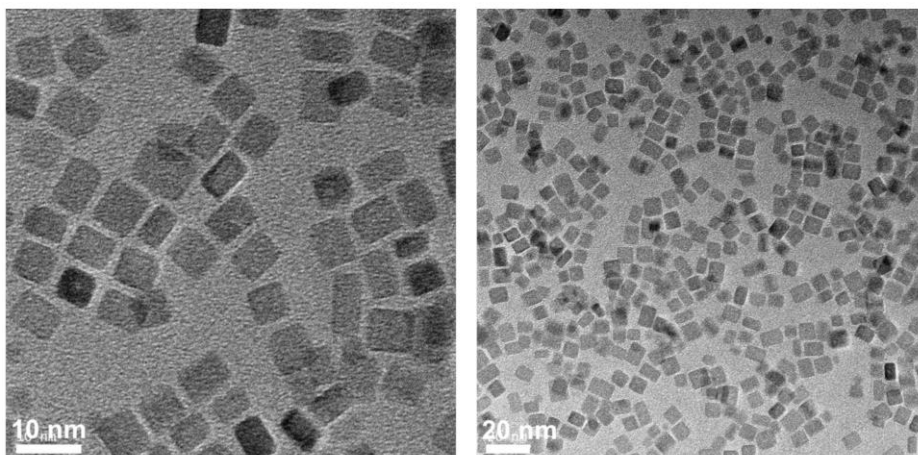


그림 5-6. n-헥산과 원심 분리를 통한 세정 5 회 후 (Cen 5) 액체 이산화탄소를 이용한 연속식 흐름 세정 후 초임계 건조를 수행한 산화 세륨 나노입자의 HR-TEM 이미지, 입도 분포도, 평균 입도 및 표준편차

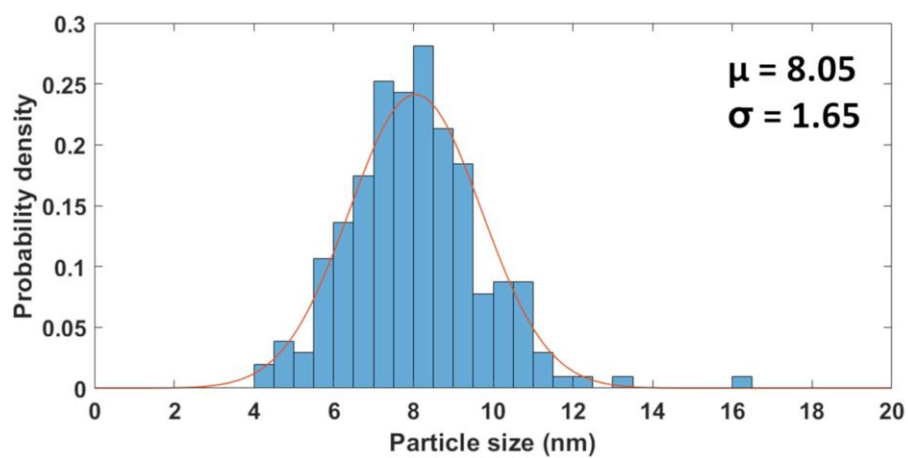
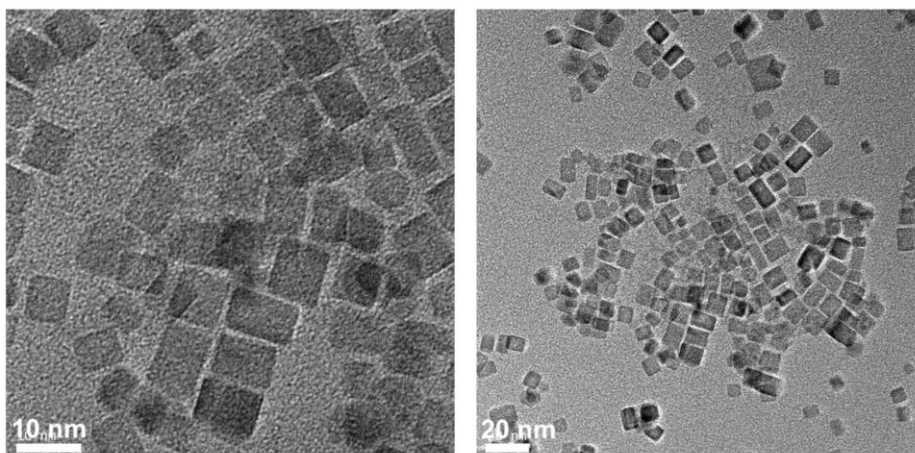


그림 5-7. n-헥산과 원심 분리를 통한 세정 10 회 후 (Cen 10) 액체 이산화탄소를 이용한 연속식 흐름 세정 후 초임계 건조를 수행한 산화 세륨 나노입자의 HR-TEM 이미지, 입도 분포도, 평균 입도 및 표준편차

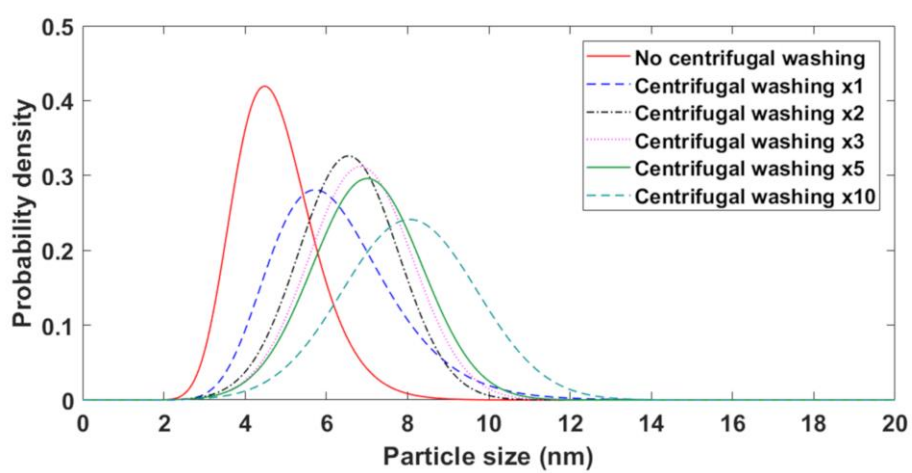


그림 5-8. n-헥산과 원심 분리를 통한 세정 횟수 별 산화 세륨 나노입자의 입도 분포도

표 5-1. n-헥산을 이용한 원심 분리 세정 횟수에 따라 얻어진 산화 세륨
나노입자의 크기 분포도에 대한 지표

Number	Method	Mean particle size (μ , nm)	Standard deviation (σ , nm)	μ_n/μ_1 (%)	σ_n/σ_1 (%)
1	Cen 0	4.79	1.17	100	100
2	Cen 1	6.25	1.54	130	132
3	Cen 2	6.55	1.22	138	104
4	Cen 3	6.84	1.28	142	109
5	Cen 5	7.01	1.35	148	115
6	Cen 10	8.05	1.65	168	141

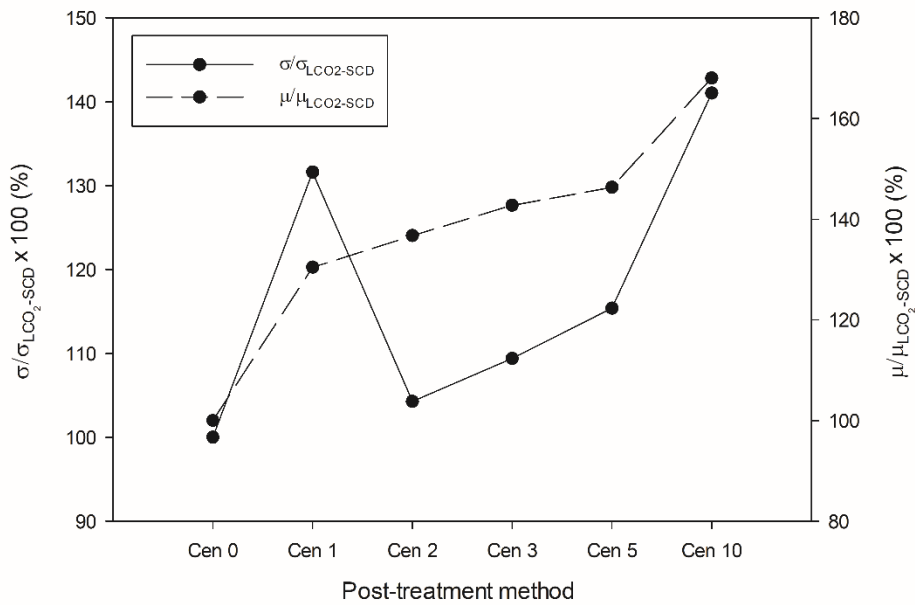


그림 5-9. n-헥산과 원심 분리를 통한 세정 없이 얻어진 입자와 여러가지 세정 횟수를 거쳐 얻어진 입자의 평균 입자 크기 (μ)의 비와 표준편차 (σ)의 비

5. 3. 2. 나노입자 재분산에 따른 영향

이미 건조시킨 입자에 대해서 TEM 분석을 위해 유기 용매에 다시 분산시키는 경우가 종종 있다. 이러한 나노입자의 취급 방법이 산화 세륨 나노입자에 어떠한 영향을 주는지 확인하기 위해 실험을 설계해보았다. 우선 4 장의 고찰로부터 입자가 커지면 그 성장 속도가 급격히 감소하기에 입자의 성장을 최대한 억제할 수 있는 액체 이산화탄소를 이용한 연속식 흐름 세정 후 초임계 건조를 하는 후처리 공정을 통하여 입자의 성장을 억제한 산화 세륨 나노입자 분말 ($\text{LCO}_2\text{-SCD}$)과 TEM 분석용 샘플 ($\text{LCO}_2\text{-SCD}$)을 동시에 준비하였다. 분말은 n-헥산에 재분산 한 뒤 이를 다시 고압 이산화탄소를 이용한 후처리 공정을 수행 ($\text{LCO}_2\text{-SCD-redispersion-LCO}_2\text{-SCD}$)하여 그 HR-TEM 분석 결과를 재분산을 하지 않고 준비된 입자의 HR-TEM 결과와 비교해보았다. 또한, 분말은 이미 세정이 끝난 입자이므로 재분산 된 입자를 그대로 증발 건조를 수행 ($\text{LCO}_2\text{-SCD-redispersion-ED}$)하여 TEM 분석용 샘플을 준비하고 그 분석 결과를 앞의 두 결과와 비교해보았다.

그 결과, 재분산 된 뒤 다시 고압 이산화탄소를 이용한 후처리 공정이 수행된 입자의 TEM 이미지에서는 재분산 되지 않았던 샘플의 TEM 이미지에서는 보이지 않던 입방체 형태의 산화 세륨 나노입자가 점차 생겨나는 것을 관찰할 수 있었다. 입방체 형태를 보이는 입자들은 주변의 다른 입자보다 큰 크기를 보이는 것을 확인할 수 있었다. 따라서, 재분산을 한 뒤 다시 후처리 공정을 수행하게 되면 유기 용매로의 재노출로 인한, 또는 추가적인 후처리 공정을 경험으로 인한 입자의 성장이 발생한다고 판단할 수 있다.

한편, 재분산 후, 입자 성장을 억제할 수 있는 이산화탄소를 이용한 후처리 공정이 아닌, n-헥산의 증발 건조가 이루어진 경우 (LCO₂-SCD-redispersion-ED)에는 4. 3. 1. 절에서 이미 관찰 했듯이 산화 세륨 나노입자의 성장이 크게 일어난 것을 확인할 수 있었다.

실험 결과를 통해 미리 건조를 해두었다가 다시 재분산을 하여 TEM 분석 샘플을 준비하는 행위는 특히 산화 세륨 나노입자의 크기 범위가 용출 속도에 크게 영향을 줄 수 있는 범위에 있을 때, 입자의 분석결과에 영향을 줄 수 있으니 지양해야 한다는 결론을 내릴 수 있다.

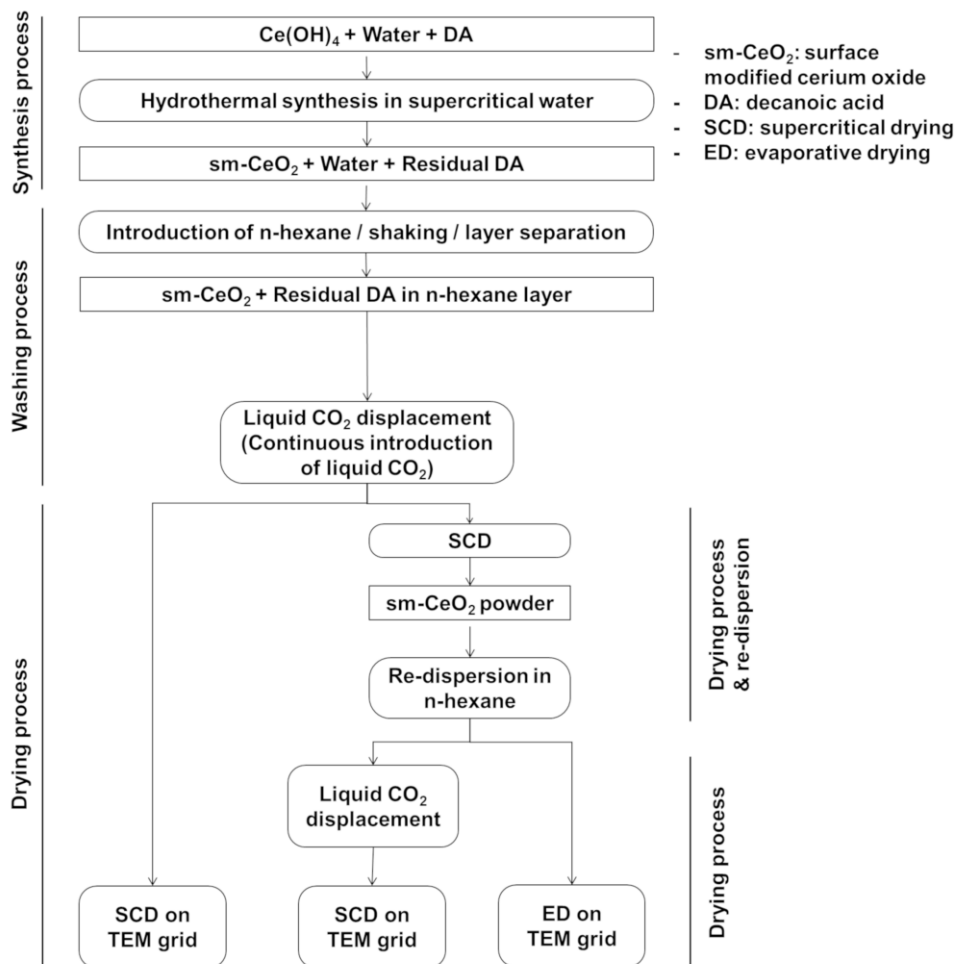


그림 5-10. 이미 건조된 산화 세륨 나노입자 샘플의 유기 용매로의 재분산을 하는 행위에 따른 건조물의 차이를 관찰하기 위한 각 공정 경로를 나타낸 도식도

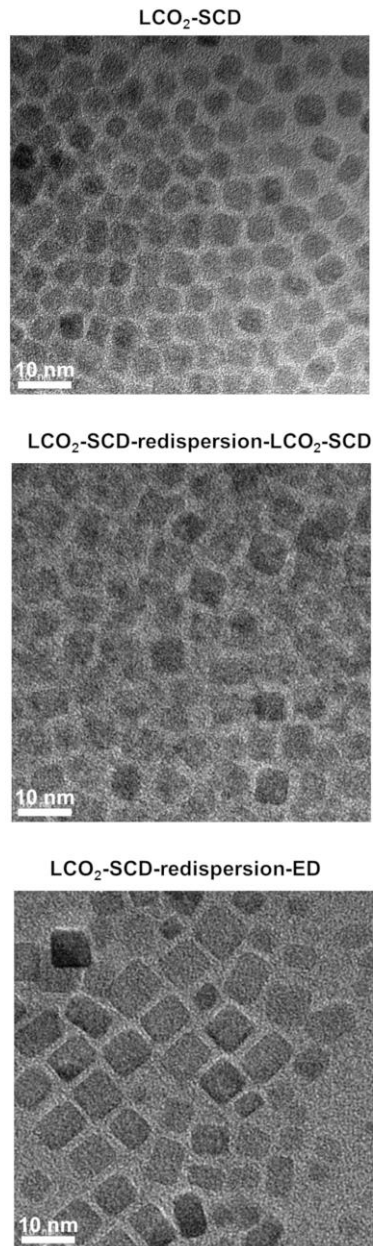


그림 5-11. 건조된 산화 세륨 나노입자의 재분산 유무에 따른 각 후처리
공정에서 얻어진 입자의 HR-TEM 이미지

5. 3. 3. 분산 상태의 나노입자 보관 기간에 따른 입자 성장 영향

실험을 하는 여건에 따라서 합성을 마친 나노입자 분산액을 바로 세정 및 건조를 하지 않고 분산상으로 보관을 하다가 필요에 의해 후처리 공정을 하는 경우가 종종 있다. 본 연구에서는 장시간 입자를 분산상으로 보관할 경우 산화 세륨 나노입자가 어떠한 영향을 받는지 확인해보았다.

그 결과, 7 일 보관을 하였을 때부터 이미 입자 성장이 상당히 일어난 것을 관찰할 수 있었다. 많은 수의 입자가 크기가 눈에 띄게 커지고 입방체 형태를 보이며 형태론적 진화가 발생하였다. 이 후에는 시간이 지날수록 상대적으로 더 큰 입자, 더 작은 입자들이 점점 발생하기 시작하는 것이 관찰되었지만 입자의 성장세는 상당히 더더진 것을 확인할 수 있었다. 따라서, 입자가 충분히 작을 때는 아무런 외부 요인 없이 오직 분산상으로 보관되고 있는 상태에서도 입자 성장이 일어나지만 입자가 충분히 성장하고 나면 후처리 공정과 같은 외부 요인 없이 보관만으로는 입자 성장이 굉장히 느려 진다고 판단할 수 있다.

일련의 실험들을 통해, 제조된 산화 세륨 나노입자가 성장이 빠르게 일어나는 범위에 들어간다면 입자를 분산상으로 보관하였다가 시간이 지난 후 후처리 공정을 수행하는 것은 잘못된 행위가 될 수 있음을 확인하였다. 다시 말해, 어떠한 작은 입자를 만들었더라도 장시간 분산상에서 보관을 할 경우에 일정 크기까지 입자가 성장하게 되어 최종적으로 관찰하는 입자의 크기 및 형태에 영향을 줄 수 있다.

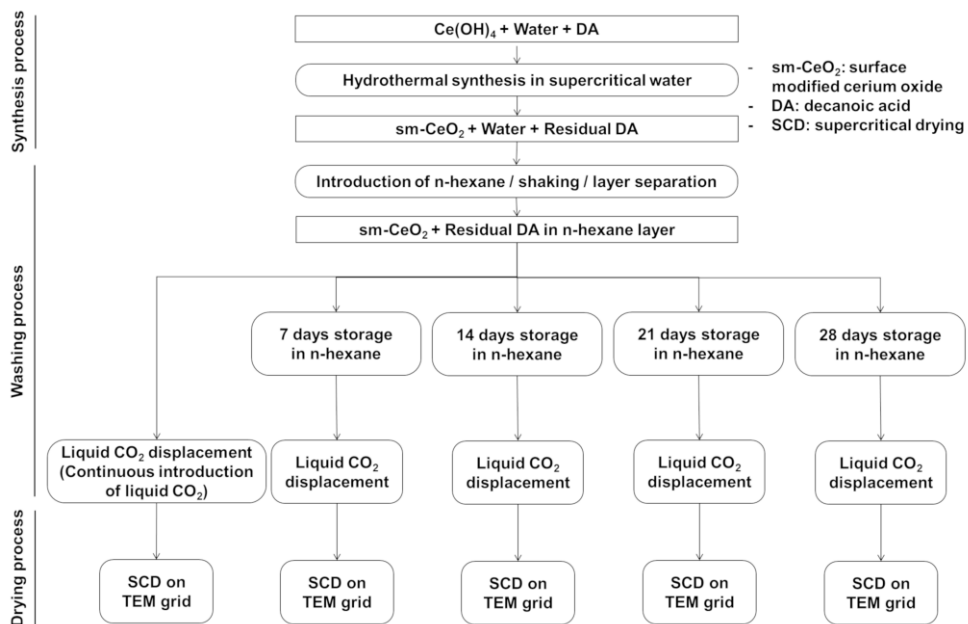


그림 5-12. 제조된 산화 세륨 나노입자를 분산상으로 보관하는 시간에 따른 건조물의 차이를 관찰하기 위한 각 공정 경로를 나타낸 도식도

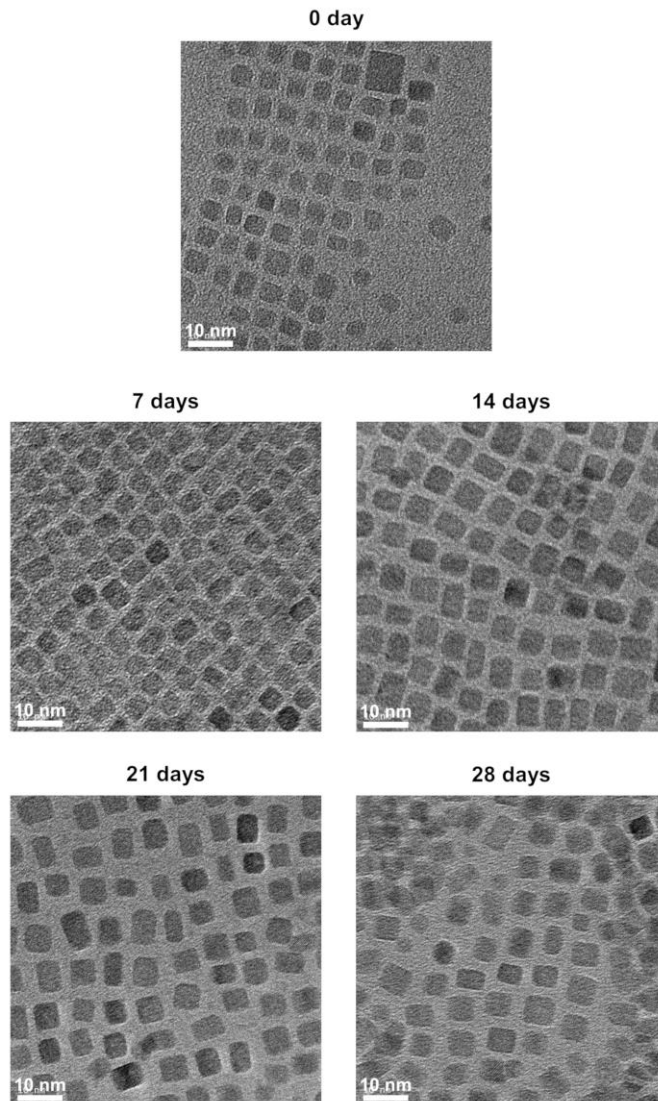


그림 5-13. 장시간 분산상으로 보관된 산화 세륨의 고압 이산화탄소를 이용한 후처리 공정으로 얻어진 입자의 HR-TEM 이미지

6. 결론 및 향후 과제

본 연구에서는 초임계 수열 합성을 통해 제조된 산화 세륨 나노입자를 기존의 유기 용매를 이용하는 원심 분리 세정 법과 유기 용매의 증발 건조를 대체하기 위해 고압 이산화탄소를 이용한 연속식 흐름 세정을 수행하고 이산화탄소의 초임계 건조를 제시하고 이를 통해 폐 유기 용매의 발생을 줄이고 공정 시간을 감소시켰다. 일련의 실험을 진행하면서, 단일 배치에서 제조된 산화 세륨 나노입자임에도 불구하고 기존의 세정 공정 및 건조 공정으로 이루어진 후처리 공정을 수행하였을 때의 입자 크기 및 형태가 새롭게 제시한 고압 이산화탄소를 이용하는 후처리 공정에서 얻어진 입자의 크기 및 형태와 다르게 나오는 것을 확인할 수 있었다. 이에 후처리 공정 중에서 입자의 성장이 이루어질 수도 있다는 가설을 세우고 여러가지 방법의 세정 공정과 건조 공정으로 이루어진 후처리 공정을 수행하여 결과물에 대해 심도 있는 분석을 진행하였다.

그 결과, 후처리 공정의 방법이 달라짐에 따라 단일 배치에서 얻은 분산액임에도 불구하고 서로 다른 입도 분포도를 보이는 것을 확인할 수 있었다. 입도 분포도가 넓어질수록 평균 입자 크기가 커지고 그 표준편차가 커지는 경향을 보이는 것을 확인할 수 있었으며, 입자가 커질 때 구형이었던 입자가 입방체 형태로 형태론적 진화를 하는 것이 확인되었다. 이러한 형태론적 진화 또한 입자의 성장이 일어날 때 발생하는 현상이다. 이에 본 연구에서는 상온 조건에서 나노입자의 Ostwald ripening이 일어나는 것이 타당한지 검토하기 위해 Ostwald-Freundlich 식과 Noyes-Whitney 식을 이용하여 산화 세륨 나노입자가 어느 정도의 용출 속도를 보일지 계산해보았다. 이를 통해

수 나노 크기의 산화 세륨은 상온 조건에서도 Ostwald ripening이 일어날 수 있을 만큼 상당한 용출 속도를 가진다는 것을 알 수 있었다. 따라서, 의미 있는 속도로 용출되는 정도의 크기 이하의 입자들이 존재하는 계에서는 아무리 벌크 크기의 산화 세륨 입자가 용매에 매우 느리게 용출 된다 하더라도 Ostwald ripening에 의한 입자 성장으로부터 자유로울 수 없다. 이러한 입자 성장을 최대한 억제할 수 있는 후처리 공정을 수행하여야 제조된 직후의 나노입자와 비슷하다고 볼 수 있다.

일련의 실험들을 통하여 후처리 공정의 방법론적인 측면에서는 입자를 침전시켜 용출된 단량체가 확산되어야 할 거리를 극단적으로 감소시키는 원심 부리를 이용한 세정보다는 세정용 용매를 연속적인 흐름으로 천천히 공급하여 입자가 분산된 상태를 유지할 수 있도록 하는 것이 좋다. 또한 일반적인 유기 용매의 증발 건조의 경우, 나노입자 사이에 발생하는 모세관 브리지가 높은 곡률로 인해 용매의 증기압을 감소시켜 더 오랜 시간 입자 성장을 위한 단량체 이동의 매질이 되어주어 입자의 성장을 크게 가속시킨다. 따라서, 모세관 브리지가 원천적으로 방지될 수 있는 초임계 건조를 수행하는 것이 입자 성장을 억제하는데 이롭다. 나노입자는 높은 온도 조건에서 소결을 통해 성장이 일어날 수 있으므로 낮은 임계점을 지닌 이산화탄소를 초임계 건조의 용매로 사용하는 것이 옳다. 경제성을 고려하여 초임계 건조를 수행하지 않는다면 적어도 상압 조건에서 증기압이 높고 액상의 점도가 낮은 고압 이산화탄소와 같은 유체를 사용하여야 한다. 한편, 후처리 공정에서 사용하는 유체의 선택도 굉장히 중요하였다. 높은 유전율 상수를 가지는 유체를 이용하면 입자의 성장이 가속화되었다. 반대로 낮은 유전율 상수를 가지는 유체를 후처리 공정에 이용할수록 입자의 성장이 억제되었다. 이러한 점에서도 이산화탄소는 굉장히 낮은 유전율 상수를 보이는, 입자 성장을 억제할

수 있는 최적의 후처리 공정용 유체였다. 결론적으로, 본 연구에서는 제조된 나노입자의 분산액을 입자의 성장을 최대한 억제할 수 있는 후처리 공정으로써 액체 이산화탄소를 이용한 연속식 흐름 세정 (15 °C, 150 bar, 45 min) 후, 이산화탄소의 초임계 건조 (50 °C, 150 bar → 1 bar)를 제시한다.

이러한 결론으로부터 과생되어 원심 분리를 이용한 세정 횟수의 입자 성장에 대한 영향과, 일반적으로 많은 연구자들이 나노입자 분산액을 취급하는 방법으로써 이미 건조된 입자에 대한 재분산, 분산상태로 장시간 보관 등의 행위가 제조된 입자 성장에 주는 영향을 관찰하였다. 그 결과 세정 횟수의 실험 결과로부터 입자가 완전히 용출될 수 있을 만큼 작은 입자들이 있는 계에서는 입자의 성장이 일어남에 따라 초기에는 로그 정규 분포의 입도 분포를 보이다가 입자가 충분히 작아져서 용출 속도가 크게 늘어날 때부터 작은 입자들의 수가 급격하게 줄면서 정규 분포의 입도 분포로 옮겨 감을 확인할 수 있었다. 재분산의 경우, 나노입자가 추가적인 용매에 대한 노출과 후처리 공정을 경험하게 되기 때문에 입자의 성장이 관찰되었으며, 따라서 지양되어야 할 행위이다. 제조한 입자를 장시간 분산 상태로 보관하는 것도 제조 직후의 입자 크기가 Ostwald ripening이 진행될 만큼 충분히 작다면 재분산과 마찬가지로 지양되어야 한다.

현대 사회에서 나노입자는 산업적으로 매우 중요한 기능을 하고 있다. 이러한 나노입자의 기능성을 향상시키기 위해 많은 연구자들이 입자의 크기 및 형태를 제어하면서 합성하기 위해 노력하고 있다. 합성한 나노입자의 물성을 논하기 위해서 TEM은 매우 중요한 수단이다. 지금까지 무기 나노입자의 분석에 있어서 TEM을 통한 입자의 관찰은 합성된 입자의 본질을 보여주고 있다고 생각되어 왔다. 하지만 본 연구에서는 합성 단계가 아닌 분석을 위한 후처리 공정 단계에서도

입자가 변할 수 있음을 보였다. 이것은 합성된 입자를 다루는데 있어서 조심스럽고 적절하게 후처리 공정을 수행하지 못한다면 그 결과가 왜곡될 수 있음을 의미한다. 본 연구는 이러한 미시 세계를 관찰하는데 있어서 적절한 후처리 공정을 수행하는 것의 중요성을 보였다는 점에서 의의를 가진다고 판단된다.

본 연구에서 수행된 랩 스케일 (lab-scale)의 실험은 얻을 수 있는 시료의 양이 한정적이었기에 적은 시료로도 그 결과를 분석할 수 있는 현미경 관찰과 그 이미지 분석, 적은 수의 입자에 국한된 전자 산란 패턴 등에 의존한 측면이 있다. 향후 과제로써, 이를 개선하기 위해 공정의 스케일 업 (scale-up)을 통해 대량의 시료를 확보하고, XRD, BET (Brunauer-Emmett-Teller) 분석을 이용하여 대량의 입자 전반에 대한 분석 결과를 제시하여 연구의 근거를 추가로 제시할 수 있을 것으로 생각된다. 또한, 대량으로 후처리 된 산화 세륨 나노입자에 대하여 촉매적 활성 분석을 수행하여 후처리 공정 별 입자의 촉매 활성도를 제시하는 것도 좋은 분석이 될 것으로 판단된다.

산화 세륨에서 벗어나 다른 무기 나노입자에 대해서 Ostwald ripening이 중요하게 작용하는 크기 범위를 실험적으로 보이는 것을 생각해볼 수 있다. 무기 물질마다 서로 다른 표면에너지, 물 부피, 벌크 입자의 용출 속도를 가지므로, 무기 나노입자에 따라 영향을 받기 시작하는 입자의 크기가 다를 것이다. 따라서 계산을 통해 Ostwald ripening이 일어날 크기 범위를 예측하고 비슷하거나 더 작은 크기의 입자를 만들어서 서로 다른 후처리 공정을 수행하여 입자의 분포도를 관찰함으로써 확인할 수 있을 것으로 기대된다.

참고 문헌

- [1] M.D. Luque de Castro, M. Valcárcel, M.T. Tena, Analytical supercritical fluid extraction, 1st edition, *Springer-Verlag*, Berlin Heidelberg, 1994.
- [2] E. Kiran, P.G. Debenedetti, C.J. Peters, Supercritical Fluids: Fundamentals and Applications, *Springer-Science+Business Media*, B.V., 2000.
- [3] J. Lindy, Supercritical fluid extraction: Technology, applications and limitations, *Nova Science Publishers*, New York, 2014.
- [4] Y.E. Gorbaty, A.G. Kalinichev, Hydrogen bonding in supercritical water. 1. Experimental results, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 5336–5340.
- [5] G. Brunner, Hydrothermal and Supercritical Water Processes, *Supercritical Fluid Science and Technology*, 5 (2014) 511–523.
- [6] K. Watanabe, R. B. Dooley, Guideline on the Henry's Constant and Vapor–Liquid Distribution Constant for Gases in H₂O and D₂O at High Temperatures, *Int. Assoc. Prop. Water Steam.* (2004) 1–9.
- [7] A. V. Bandura, S.N. Lvov, The ionization constant of water over wide ranges of temperature and density, *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 35 (2006) 15–30.
- [8] P.E. Savage, A perspective on catalysis in sub- and

- supercritical water, *J. Supercrit. Fluids*. 47 (2009) 407–414.
- [9] Y. Arai, T. Sako, Y. Takebayashi, Supercritical fluids molecular interactions, physical properties, and new applications, *Springer–Verlag*, Berlin Heidelberg, 2002.
- [10] T. Adschiri, K. Kanazawa, K. Arai, Rapid and Continuous Hydrothermal Crystallization of Metal Oxide Particles in Supercritical Water, *J. Am. Ceram. Soc.* 75 (1992) 1019–1022.
- [11] H. Hayashi, Y. Hakuta, Hydrothermal Synthesis of metal oxide nanoparticles in supercritical water, *Materials*. 3 (2010) 3794–3817.
- [12] P.E. Savage, Organic Chemical Reactions in Supercritical Water, *Chem. Rev.* 99 (1999) 603–621.
- [13] M. Sasaki, Z. Fang, Y. Fukushima, T. Adschiri, K. Arai, Dissolution and hydrolysis of cellulose in subcritical and supercritical water, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000) 2883–2890.
- [14] M. McHugh, V. Krukonis, Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice, *Butterworth–Heinemann*, Massachusetts, 2013.
- [15] J. Kronholm, K. Hartonen, M.L. Riekkola, Analytical extractions with water at elevated temperatures and pressures, *Trends Anal. Chem.* 26 (2007) 396–412.
- [16] P. Kritzer, Corrosion in high–temperature and supercritical water and aqueous solutions: A review, *J. Supercrit. Fluids*. 29 (2004) 1–29.

- [17] J. Josephson, Supercritical fluids, *Environ. Sci. Technol.* 16 (1982) A548–A551.
- [18] J.R. Williams, A.A. Clifford, *Supercritical Fluid Methods and Protocols*, Humana Press, New Jersey, 2000.
- [19] P. Hubert, O.G. Vitzthum, Fluid Extraction of Hops, Spices, and Tobacco with Supercritical Gases, *Angew. Chemie Int. Ed. English*. 17 (1978) 710–715.
- [20] J. Jung, M. Perrut, Particle design using supercritical fluids: Literature and patent survey, *J. Supercrit. Fluids*. 20 (2001) 179–219.
- [21] S. Do Yeo, E. Kiran, Formation of polymer particles with supercritical fluids: A review, *J. Supercrit. Fluids*. 34 (2005) 287–308.
- [22] E. Reverchon, E. Torino, S. Dowy, A. Braeuer, A. Leipertz, Interactions of phase equilibria, jet fluid dynamics and mass transfer during supercritical antisolvent micronization, *Chem. Eng. J.* 156 (2010) 446–458.
- [23] E. Reverchon, I. De Marco, Mechanisms controlling supercritical antisolvent precipitate morphology, *Chem. Eng. J.* 169 (2011) 358–370.
- [24] E. Reverchon, Supercritical antisolvent precipitation of micro- and nano-particles, *J. Supercrit. Fluids*. 15 (1999) 1–21.
- [25] B. Wang, W. Zhang, W. Zhang, A.S. Mujumdar, L. Huang, Progress in drying technology for nanomaterials, *Dry. Technol.* 23, (2005), 7–32,

- [26] K. Byrappa, M. Yoshimura, Handbook of Hydrothermal Technology, *William Andrew*, Oxford, 2013.
- [27] T. Adschiri, Y. Hakuta, K. Sue, K. Arai, Hydrothermal Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles at Supercritical Conditions, *J. Nanoparticle Res.* 3 (2001) 227–235.
- [28] T. Adschiri, Y. Hakuta, K. Arai, Hydrothermal synthesis of metal oxide fine particles at supercritical conditions, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000) 4901–4907.
- [29] J. Zhang, S. Ohara, M. Umetsu, T. Naka, Y. Hatakeyama, T. Adschiri, Colloidal ceria nanocrystals: A tailor-made crystal morphology in supercritical water, *Adv. Mater.* 19 (2007) 203–206.
- [30] A.C.S. Samia, J.A. Schlueter, J.S. Jiang, S.D. Bader, C.J. Qin, X.M. Lin, Effect of ligand–metal interactions on the growth of transition–metal and alloy nanoparticles, *Chem. Mater.* 18 (2006) 5203–5212.
- [31] M.A. Neouze, U. Schubert, Surface modification and functionalization of metal and metal oxide nanoparticles by organic ligands, *Monatshefte Fur Chemie.* 139 (2008) 183–195.
- [32] E.M. Wong, P.G. Hoertz, C.J. Liang, B.M. Shi, G.J. Meyer, P.C. Searson, Influence of organic capping ligands on the growth kinetics of ZnO nanoparticles, *Langmuir.* 17 (2001) 8362–8367.
- [33] T. Adschiri, K. Kanazawa, K. Arai, Rapid and Continuous Hydrothermal Synthesis of Boehmite Particles in Subcritical

- and Supercritical Water, *J. Am. Ceram. Soc.* 75 (1992) 1019–1022.
- [34] Y. Hakuta, H. Ura, H. Hayashi, K. Arai, Effects of hydrothermal synthetic conditions on the particle size of γ -AlO(OH) in sub and supercritical water using a flow reaction system, *Mater. Chem. Phys.* 93 (2005) 466–472.
- [35] T. Noguchi, K. Matsui, N.M. Islam, Y. Hakuta, H. Hayashi, Rapid synthesis of γ -Al₂O₃ nanoparticles in supercritical water by continuous hydrothermal flow reaction system, *J. Supercrit. Fluids.* 46 (2008) 129–136.
- [36] H. Reverón, C. Aymonier, A. Loppinet–Serani, C. Elissalde, M. Maglione, F. Cansell, Single–step synthesis of well–crystallized and pure barium titanate nanoparticles in supercritical fluids, *Nanotechnology.* 16 (2005) 1137–1143.
- [37] Y. Hakuta, S. Onai, H. Terayama, T. Adschiri, K. Arai, Production of ultra–fine ceria particles by hydrothermal synthesis under supercritical conditions, *J. Mater. Sci. Lett.* 17 (1998) 1211–1213.
- [38] E. Lester, G. Aksomaityte, J. Li, S. Gomez, J. Gonzalez–Gonzalez, M. Poliakoff, Controlled continuous hydrothermal synthesis of cobalt oxide (Co₃O₄) nanoparticles, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 58 (2012) 3–13.
- [39] D. Zhao, X. Wu, H. Guan, E. Han, Study on supercritical hydrothermal synthesis of CoFe₂O₄ nanoparticles, *J. Supercrit. Fluids.* 42 (2007) 226–233.
- [40] C. Xu, A.S. Teja, Supercritical water synthesis and deposition

- of iron oxide (α -Fe₂O₃) nanoparticles in activated carbon, *J. Supercrit. Fluids*. 39 (2006) 135–141.
- [41] K. Sue, S.I. Kawasaki, M. Suzuki, Y. Hakuta, H. Hayashi, K. Arai, Y. Takebayashi, S. Yoda, T. Furuya, Continuous hydrothermal synthesis of Fe₂O₃, NiO, and CuO nanoparticles by superrapid heating using a T-type micro mixer at 673K and 30MPa, *Chem. Eng. J.* 166 (2011) 947–953.
- [42] B. Li, Y. Hakuta, H. Hayashi, Hydrothermal synthesis of KNbO₃ powders in supercritical water and its nonlinear optical properties, *J. Supercrit. Fluids*. 35 (2005) 254–259.
- [43] T. Adschiri, Y. Hakuta, K. Kanamura, K. Arai, Continuous production of LiCoO₂ fine crystals for lithium batteries by hydrothermal synthesis under supercritical condition, *High Press. Res.* 20 (2001) 373–384.
- [44] J. Lee, A.S. Teja, Characteristics of lithium iron phosphate (LiFePO₄) particles synthesized in subcritical and supercritical water, *J. Supercrit. Fluids*. 35 (2005) 83–90.
- [45] Z. Fang, H. Assaaoudi, H. Lin, X. Wang, I.S. Butler, J.A. Kozinski, Synthesis of nanocrystalline SnO₂ in supercritical water, *J. Nanoparticle Res.* 9 (2007) 683–687.
- [46] S. ichiro Kawasaki, Y. Xiuyi, K. Sue, Y. Hakuta, A. Suzuki, K. Arai, Continuous supercritical hydrothermal synthesis of controlled size and highly crystalline anatase TiO₂ nanoparticles, *J. Supercrit. Fluids*. 50 (2009) 276–282.
- [47] S. Ohara, T. Mousavand, M. Umetsu, S. Takami, T. Adschiri, Y. Kuroki, M. Takata, Hydrothermal synthesis of fine zinc

- oxide particles under supercritical conditions, *Solid State Ionics*, 172 (2004) 261–264.
- [48] Y. Hakuta, T. Ohashi, H. Hayashi, K. Arai, Hydrothermal synthesis of zirconia nanocrystals in supercritical water, *J. Mater. Res.* 19 (2004) 2230–2234.
- [49] J.R. Fanchi, Principles of Applied Reservoir Simulation, *Gulf Professional Publishing*, 2006.
- [50] C.C. Chang, Z. Wang, Y.J. Sheng, H.K. Tsao, Nanostructure collapse by elasto–capillary instability, *Soft Matter*. 10 (2014) 8542–8547.
- [51] T. Tanaka, M. Morigami, N. Atoda, Mechanism Of Resist Pattern Collapse During Development Process, *Jpn. J. Appl. Phys.* 32 (1993) 6059–6064.
- [52] J.F. Brandts, The Thermodynamics of Protein Denaturation. I. The Denaturation of Chymotrypsinogen, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 4302–4314.
- [53] M.J. Maltesen, M. van de Weert, Drying methods for protein pharmaceuticals, *Drug Discov. Today Technol.* 5 (2008) e81–e88.
- [54] W. Wang, Lyophilization and development of solid protein pharmaceuticals, *Int. J. Pharm.* 203 (2000) 61–69.
- [55] M.J. Pikal, D.R. Rigsbee, M.L. Roy, Solid state chemistry of proteins: I. Glass transition behavior in freeze dried disaccharide formulations of human growth hormone (hGH), *J. Pharm. Sci.* 96 (2007) 2765–2776.
- [56] W. Garzon–Rodriguez, R.L. Koval, S. Chongprasert, S.

- Krishnan, T.W. Randolph, N.W. Warne, J.F. Carpenter, Optimizing Storage Stability of Lyophilized Recombinant Human Interleukin-11 with Disaccharide/Hydroxyethyl Starch Mixtures, *J. Pharm. Sci.* 93 (2004) 684–696.
- [57] J.F. Carpenter, M.C. Manning, Rational Design of Stable Protein Formulations: Theory and Practice, *Springer Science+Business Media*, New York, 2002.
- [58] T. Arakawa, S.J. Prestrelski, W.C. Kenney, J.F. Carpenter, Factors affecting short-term and long-term stabilities of proteins, *Adv. Drug Deliv. Rev.* 46 (2001) 307–326.
- [59] T. Tanaka, M. Morigami, H. Oizumi, T. Ogawa, Freeze-drying process to avoid resist pattern collapse, *Jpn. J. Appl. Phys.* 32 (1993) 5813–5814.
- [60] H. Namatsu, K. Yamazaki, K. Kurihara, Supercritical drying for nanostructure fabrication without pattern collapse, *Microelectron. Eng.* 46 (1999) 129–132.
- [61] H. Namatsu, Supercritical drying for water-rinsed resist systems, *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* 18 (2000) 3308–3312.
- [62] N. Jovanović, A. Bouchard, G.W. Hofland, G.J. Witkamp, D.J.A. Crommelin, W. Jiskoot, Stabilization of proteins in dry powder formulations using supercritical fluid technology, *Pharm. Res.* 21 (2004) 1955–1969.
- [63] N. Jovanović, A. Bouchard, G.W. Hofland, G.J. Witkamp, D.J.A. Crommelin, W. Jiskoot, Distinct effects of sucrose and trehalose on protein stability during supercritical fluid drying

- and freeze-drying, *Eur. J. Pharm. Sci.* 27 (2006) 336–345.
- [64] S.P. Sellers, G.S. Clark, R.E. Sievers, J.F. Carpenter, Dry powders of stable protein formulations from aqueous solutions prepared using supercritical CO₂-assisted aerosolization, *J. Pharm. Sci.* 90 (2001) 785–797.
- [65] H. Namatsu, Supercritical drying for nanostructure fabrication, *J. Photopolym. Sci. Technol.* 15 (2002) 381–388.
- [66] D.L. Goldfarb, J.J. De Pablo, P.F. Nealey, J.P. Simons, W.M. Moreau, M. Angelopoulos, Aqueous-based photoresist drying using supercritical carbon dioxide to prevent pattern collapse, *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* 18 (2000) 3313–3317.
- [67] S. Cotton, Lanthanide and Actinide Chemistry, *John Wiley & Sons*, Chichester, 2006.
- [68] A. Trovarelli, P. Fornasiero, Catalysis by Ceria and Related Materials, *Imperial College Press*, London, 2013.
- [69] K. Reed, A. Cormack, A. Kulkarni, M. Mayton, D. Sayle, F. Klaessig, B. Stadler, Exploring the properties and applications of nanoceria: Is there still plenty of room at the bottom?, *Environ. Sci. Nano.* 1 (2014) 390–405.
- [70] A. Trovarelli, Catalytic properties of ceria and CeO₂-Containing materials, *Catal. Rev.* 38 (1996) 439–520.
- [71] Q. Fu, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos, Active nonmetallic Au and Pt species on ceria-based water-gas shift catalysts, *Science*. 301 (2003) 935–938.
- [72] Tana, M. Zhang, J. Li, H. Li, Y. Li, W. Shen, Morphology–

- dependent redox and catalytic properties of CeO₂ nanostructures: Nanowires, nanorods and nanoparticles, *Catal. Today*. 148 (2009) 179–183.
- [73] V. V. Kharton, F.M. Figueiredo, L. Navarro, E.N. Naumovich, A. V. Kovalevsky, A.A. Yaremchenko, A.P. Viskup, A. Carneiro, F.M.B. Marques, J.R. Frade, Ceria-based materials for solid oxide fuel cells, *J. Mater. Sci.* 36 (2001) 1105–1117.
- [74] Y. Lee, Y.J. Seo, H. Jeong, Evaluation of oxide-chemical mechanical polishing characteristics using ceria-mixed abrasive slurry, *Electron. Mater. Lett.* 8 (2012) 523–528.
- [75] Y. Li, X. He, J.J. Yin, Y. Ma, P. Zhang, J. Li, Y. Ding, J. Zhang, Y. Zhao, Z. Chai, Z. Zhang, Acquired superoxide-scavenging ability of ceria nanoparticles, *Angew. Chemie – Int. Ed.* 54 (2015) 1832–1835.
- [76] T. Suzuki, I. Kosacki, H.U. Anderson, P. Colomban, Electrical Conductivity and Lattice Defects in Nanocrystalline Cerium Oxide Thin Films, *J. Am. Ceram. Soc.* 84 (2001) 2007–2014.
- [77] X.D. Zhou, W. Huebner, Size-induced lattice relaxation in CeO₂ nanoparticles, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 3512–3514.
- [78] C. Sun, D. Xue, Size-dependent oxygen storage ability of nano-sized ceria, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 14414–14419.
- [79] M. Zinkevich, D. Djurovic, F. Aldinger, Thermodynamic modelling of the cerium-oxygen system, *Solid State Ionics*. 177 (2006) 989–1001.

- [80] J.C. Conesa, Computer modeling of surfaces and defects on cerium dioxide, *Surf. Sci.* 339 (1995) 337–352.
- [81] M. Baudin, M. Wójcik, K. Hermansson, Dynamics, structure and energetics of the (111), (011) and (001) surfaces of ceria, *Surf. Sci.* 468 (2000) 51–61.
- [82] T.X.T. Sayle, S.C. Parker, D.C. Sayle, Shape of CeO₂ nanoparticles using simulated amorphisation and recrystallisation, *Chem. Commun.* (2004) 2438–2439.
- [83] Z.L. Wang, X. Feng, Polyhedral shapes of CeO₂ nanoparticles, *J. Phys. Chem. B.* 107 (2003) 13563–13566.
- [84] T.S. Sreeremya, A. Krishnan, K.C. Remani, K.R. Patil, D.F. Brougham, S. Ghosh, Shape–selective oriented cerium oxide nanocrystals permit assessment of the effect of the exposed facets on catalytic activity and oxygen storage capacity, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 7 (2015) 8545–8555.
- [85] F. Dang, K. Kato, H. Imai, S. Wada, H. Haneda, M. Kuwabara, Characteristics of multilayered nanostructures of CeO₂ nanocrystals self–assembled on an enlarged liquid–gas interface, *Cryst. Growth Des.* 11 (2011) 4129–4134.
- [86] K. Kaneko, K. Inoke, B. Freitag, A.B. Hungria, P.A. Midgley, T.W. Hansen, J. Zhang, S. Ohara, T. Adschiri, Structural and morphological characterization of cerium oxide nanocrystals prepared by hydrothermal synthesis, *Nano Lett.* 7 (2007) 421–425.
- [87] K. Zhou, X. Wang, X. Sun, Q. Peng, Y. Li, Enhanced catalytic activity of ceria nanorods from well–defined reactive crystal

- planes, *J. Catal.* 229 (2005) 206–212.
- [88] R.I. Walton, Solvothermal synthesis of cerium oxides, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 57 (2011) 93–108.
- [89] C. Laberty–Robert, J.W. Long, E.M. Lucas, K.A. Pettigrew, R.M. Stroud, M.S. Doescher, D.R. Rolison, Sol–gel–derived ceria nanoarchitectures: Synthesis, characterization, and electrical properties, *Chem. Mater.* 18 (2006) 50–58.
- [90] H.I. Chen, H.Y. Chang, Synthesis of nanocrystalline cerium oxide particles by the precipitation method, *Ceram. Int.* 31 (2005) 795–802.
- [91] Y. Zhou, R.J. Phillips, J.A. Switzer, Electrochemical Synthesis and Sintering of Nanocrystalline Cerium(IV) Oxide Powders, *J. Am. Ceram. Soc.* 78 (1995) 981–985.
- [92] H. Wang, J.J. Zhu, J.M. Zhu, X.H. Liao, S. Xu, T. Ding, H.Y. Chen, Preparation of nanocrystalline ceria particles by sonochemical and microwave assisted heating methods, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 3794–3779.
- [93] J.S. Lee, J.S. Lee, S.C. Choi, Synthesis of nano–sized ceria powders by two–emulsion method using sodium hydroxide, *Mater. Lett.* 59 (2005) 395–398.
- [94] C.C. Hwang, T.H. Huang, J.S. Tsai, C.S. Lin, C.H. Peng, Combustion synthesis of nanocrystalline ceria (CeO_2) powders by a dry route, *Mater. Sci. Eng. B Solid–State Mater. Adv. Technol.* 132 (2006) 229–238.
- [95] B. Elidrissi, M. Addou, M. Regragui, C. Monty, A. Bougrine, A. Kachouane, Structural and optical properties of CeO_2 thin

- films prepared by spray pyrolysis, *Thin Solid Films*. 379 (2000) 23–27.
- [96] J. Zhang, T. Naka, S. Ohara, K. Kaneko, T. Trevethan, A. Shluger, T. Adschiri, Surface ligand assisted valence change in ceria nanocrystals, *Phys. Rev. B – Condens. Matter Mater. Phys.* 84 (2011) 045411.
- [97] A. Krishnan, T.S. Sreeremya, S. Ghosh, Morphological evolution and growth of cerium oxide nanostructures by virtue of organic ligands as well as monomer concentration, *CrystEngComm*. 17 (2015) 7094–7106.
- [98] D.K. Dandge, J.P. Heller, K. V. Wilson, Structure Solubility Correlations: Organic Compounds and Dense Carbon Dioxide Binary Systems, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 24 (1985) 162–166.
- [99] H. Lamb, R. Caflisch, Hydrodynamics, *Cambridge University Press*, Cambridge, 1993.
- [100] C.W. Hoerr, H.J. Harwood, Solubilities of high molecular weight aliphatic compounds in n-hexane, *J. Org. Chem.* 16 (1951) 779–791.
- [101] L.E. Franken, E.J. Boekema, M.C.A. Stuart, Transmission Electron Microscopy as a Tool for the Characterization of Soft Materials: Application and Interpretation, *Adv. Sci.* 4 (2017) 1–9.
- [102] R.C. Williams, A method of freeze–drying for electron microscopy, *Exp. Cell Res.* 4 (1953) 188–201.
- [103] T. Inoué, H. Osatake, A New Drying Method of Biological

- Specimens for Scanning Electron Microscopy: The t-Butyl Alcohol Freeze-drying Method, *Arch. Histol. Cytol.* 51 (1988) 53–59.
- [104] J.R. Williams, A.A. Clifford, D. Bray, Critical Point Drying of Biological Specimens for Scanning Electron Microscopy, , *Humana Press*, New Jersey, 2003.
- [105] I.K. Buckley, K.R. Porter, Electron microscopy of critical point dried whole cultured cells, *J. Microsc.* 104 (1975) 107–120.
- [106] D.F. Bray, J. Bagu, P. Koegler, Comparison of hexamethyldisilazane (HMDS), Peldri II, and critical-point drying methods for scanning electron microscopy of biological specimens, *Microsc. Res. Tech.* 26 (1993) 489–495.
- [107] V.K. Lamer, R.H. Dinegar, Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols, *J. Am. Chem. Soc.* 72 (1950) 4847–4854.
- [108] V.K. La Mer, Nucleation in Phase Transitions., *Ind. Eng. Chem.* 44 (1952) 1270–1277.
- [109] I.M. Lifshitz, V.V. Slyozov, The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions, *J. Phys. Chem. Solids.* 19 (1961) 35–50.
- [110] P.W. Voorhees, The theory of Ostwald ripening, *J. Stat. Phys.* 38 (1985) 231–252.
- [111] M.A. Watzky, R.G. Finke, Transition metal nanocluster formation kinetic and mechanistic studies. A new mechanism when hydrogen is the reductant: Slow, continuous nucleation and fast autocatalytic surface growth, *J. Am. Chem. Soc.* 119

- (1997) 10382–10400.
- [112] J.L. Mi, P. Nørby, M. Bremholm, J. Becker, B.B. Iversen, The formation mechanism of bimetallic PtRu alloy nanoparticles in solvothermal synthesis, *Nanoscale*. 7 (2015) 16170–16174.
- [113] M. Niederberger, H. Cölfen, Oriented attachment and mesocrystals: Non–classical crystallization mechanisms based on nanoparticle assembly, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006) 3271–3287.
- [114] H. Zheng, R.K. Smith, Y. Jun, C. Kisielowski, U. Dahmen, A.P. Alivisatos, Observation of Single Colloidal Platinum Nanocrystal Growth Trajectories, *Science*. 324 (2009) 1309–1313.
- [115] Z.A. Peng, X. Peng, Mechanisms of the Shape Evolution of CdSe Nanocrystals, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 1389–1395.
- [116] X. Peng, L. Manna, W. Yang, J. Wickham, E. Scher, A. Kadavanich, A.P. Alivisatos, Shape control of CdSe nanocrystals, *Nature*. 404 (2000) 59.
- [117] S.R. Challa, A.T. Delariva, T.W. Hansen, S. Helveg, J. Sehested, P.L. Hansen, F. Garzon, A.K. Datye, Relating rates of catalyst sintering to the disappearance of individual nanoparticles during Ostwald ripening, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 20672–20675.
- [118] S.B. Simonsen, I. Chorkendorff, S. Dahl, M. Skoglundh, J. Sehested, S. Helveg, Direct observations of oxygen–induced platinum nanoparticle ripening studied by in situ TEM, *J. Am.*

- Chem. Soc.* 132 (2010) 7968–7975.
- [119] C.A. Schneider, W.S. Rasband, K.W. Eliceiri, NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis, *Nat. Methods.* 9 (2012) 671–675.
- [120] D. Legland, I. Arganda–Carreras, P. Andrey, MorphoLibJ: Integrated library and plugins for mathematical morphology with ImageJ, *Bioinformatics.* 32 (2016) 3532–3534.
- [121] L. Claparede, N. Clavier, N. Dacheux, P. Moisy, R. Podor, J. Ravau, Influence of crystallization state and microstructure on the chemical durability of cerium–neodymium mixed oxides, *Inorg. Chem.* 50 (2011) 9059–9072.
- [122] G.R. Choppin, A. Morgenstern, Thermodynamics of solvent extraction, *Solvent Extr. Ion Exch.* 18 (2000) 1029–1049.
- [123] W. Ostwald, Über die vermeintliche Isomerie des roten und gelben Quecksilberoxyds und die Oberflächenspannung fester Körper, *Zeitschrift Für Phys. Chemie.* 34 (1900) 495–503.
- [124] H. Freundlich, Kapillarchemie: eine Darstellung der Chemie der Kolloide und verwandter Gebiete, *Akademische verlagsgesellschaft m.b.h.*, 1909.
- [125] S. Hayun, S. V. Ushakov, A. Navrotsky, Direct measurement of surface energy of CeO₂ by differential scanning calorimetry, *J. Am. Ceram. Soc.* 94 (2011) 3679–3682.
- [126] A.A. Noyes, W.R. Whitney, The rate of solution of solid substances in their own solutions, *J. Am. Chem. Soc.* 19 (1897) 930–934.
- [127] W. Thomson, 4. On the Equilibrium of Vapour at a Curved

Surface of Liquid, *Proc. R. Soc. Edinburgh*. 1872.

Abstract

A new post-treatment method of cerium oxide nanoparticles using compressed carbon dioxide

Won-Su Son

School of Chemical and Biological Engineering

The Graduate School

Seoul National University

The importance of nanoparticles in modern societies is beyond description. Because of their nanoscale functionality, nanoparticles do not fall out when discussing high value-added materials and catalysts. Many researchers have tried to control the morphology of particles by controlling the direction of crystal development at the synthesis stage of particles to improve the functionality of these nanoparticles. In addition, they have made an effort to make nanoparticles smaller in order to maximize the surface area. Transmission electron microscopy (TEM) is one of the most important analysis equipment when observing size, morphology, and crystal lattice of nanoparticles. Before commercial or academic use, post-treatment of nanoparticles, including washing and drying, is

essential to economical transportation and storage or to analysis accuracy improvement. Until now, researchers have considered the post-treatment process of inorganic nanoparticles, such as cerium oxide, dispersed in a solvent as not important, because it is believed that inorganic nanoparticles are very stable at room temperature and considered to be not change. Only the synthesis method has been used to define the cause of the results even though particles that they discuss experience post-treatment.

This study, contrary to this perception for inorganic nanoparticles, tried to show that the synthesized cerium oxide nanoparticles can be acquired with change of size or morphology by the post-treatment process. For demonstration of post-treatment effect on changes, a continuous flow washing with liquid carbon dioxide (15 °C, 150 bar, 45 min) and supercritical drying of carbon dioxide (50 °C, 150 bar → 1 bar) were proposed as a new method for post-treatment to replace conventional post-treatment consisting of centrifugal washing (8000 rpm with n-hexane, 20 min, 5 times) and evaporative drying of organic solvent (25 °C, 1 bar, 25 h). Each post-treatment process was performed on the cerium oxide nanoparticles prepared through hydrothermal synthesis with supercritical water, and the obtained particles were compared each other. As a result, the particles size distribution of product obtained in the newly proposed post-treatment method was observed to be narrower and smaller (10.22 ± 2.11 nm → 6.17 ± 0.62 nm). In consideration of the possibility that smaller particles were lost in the washing using a centrifugal washing process, which is a batchwise system, a continuous flow

washing with organic solvent was also designed and carried out. However, smaller and more uniform particles were still served in the post-treatment process with compressed carbon dioxide. This means that the growth of particles occurred during the post-treatment process.

Ostwald ripening was introduced to explain the phenomenon. For bulk sized cerium oxide particles, the dissolution rate for the solvent is negligibly slow. However, through the Ostwald-Freundlich equation, it was confirmed that Ostwald ripening can be achieved for several nano sized cerium oxide even at room temperature. Therefore, it could be concluded that it is reasonable to introduce Ostwald ripening theory to explain the phenomenon occurring in this study.

Methodological differences in the post-treatment process include differences in the washing process and differences in the drying process. For the washing process, the continuous flow washing process was better to suppress particle growth compared to the centrifugal washing process. This is because that the centrifugal was performed in the state where the diffusion distance of dissolved monomers was greatly reduced through the precipitation of the particles. For the drying process, the supercritical drying process can inhibit the particle growth extremely compared to the evaporative drying. When the supercritical drying is carried out, solvent disappears instantly. When the evaporative drying is performed, however, removal of solvent only depends on the vapor pressure of solvent. Under the nano scale conditions, vapor pressure is lowered

due to capillary bridge of solvent. Because of this, solvent is functioned as medium for transporting the monomer for a long time before solvent evaporation terminates completely.

On the other hand, difference in the solvent used in the post-treatment process also have an effect on particle growth. As the solvent having a high dielectric constant was used during the post-treatment process, the growth of the particles was observed to be more severe. Solvent with high dielectric constant assists to solvation of cerium ion and this can accelerate Ostwald ripening of particles.

This study showed that when the size of the synthesized nanoparticles is small enough to be affected by Ostwald ripening, the size and morphology of the particles first synthesized may be distorted if the post-treatment process is performed improperly. In conclusion, the continuous flow washing with liquid carbon dioxide and the supercritical drying of carbon dioxide were recommended as a post-treatment process to minimize particle growth and the resulting distortion.

Keywords : Cerium oxide nanoparticles, Ostwald ripening, Particle growth inhibition, Washing with liquid carbon dioxide, Supercritical drying of carbon dioxide

Student Number : 2013-30985